



M 2019

DESENVOLVIMENTO DE SOLUÇÕES TÊXTEIS COM BASE NA VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

MARIA JOÃO SANTOS NETO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de Soluções Têxteis com Base na Valorização de Subprodutos da Indústria de Laticínios

Dissertação de Mestrado

de

Maria João Santos Neto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: **Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira**
Orientador no CeNTI: **Mestre Lorena Henrique Guimarães Coelho**



Departamento de Engenharia Química

julho de 2019

Agradecimentos

Ao longo destes últimos meses foram diversas as pessoas e entidades que contribuíram positivamente para o desenvolvimento e concretização deste projeto. A eles expresso o meu sincero agradecimento.

Ao meu orientador na FEUP, Professor Doutor Fernando Pereira, pelo acompanhamento, dedicação e disponibilidade prestadas. O seu espírito crítico e os seus conselhos construtivos foram determinantes para o bom desenvolvimento do trabalho e para a sua melhoria constante. O Professor Doutor Fernando Pereira é membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Um especial agradecimento à minha orientadora no CeNTI, Mestre Lorena Coelho, por toda a orientação exemplar, caracterizada por um rigoroso nível científico, um interesse permanente, uma visão crítica, um empenho incondicional, os quais contribuíram para enriquecer, não só todas as etapas subjacentes ao trabalho, mas também por tornar estes últimos cinco meses uma válida e agradável experiência de aprendizagem.

Aos restantes colaboradores do CeNTI, em especial à Mestre Ana Magalhães pela ajuda incansável e incentivo demonstrado desde o início do projeto.

Ao CeNTI pela oportunidade de estágio que me concedeu, bem como por todos os equipamentos e materiais facultados para a execução das análises laboratoriais. Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “TEXBOOST - LESS COMMODITIES MORE SPECIALITIES”, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), no âmbito do Portugal 2020 através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

À Unidade Tecnológica de Tinturaria, Estamparia e Acabamentos do CITEVE pela disponibilização dos equipamentos, como o foulard, secadeira e colorímetro, fundamentais para a preparação e caracterização das amostras funcionalizadas.

A toda a equipa do CeNTI, pelo acolhimento, simpatia e disponibilidade demonstrados. Em especial aos meus colegas “CeNTianos”, os quais tive o privilégio de conhecer e de conviver. Obrigada pelo apoio, companheirismo e partilha de experiências.

O meu último agradecimento é dirigido às pessoas mais importantes da minha vida, os meus pais, a minha irmã, o Eduardo e os meus amigos. A minha motivação para fazer mais e melhor é fruto de todo o vosso apoio incondicional.

A todos que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente, o meu sincero obrigada.

Resumo

A indústria de laticínios gera anualmente quantidades significativas de resíduos líquidos e sólidos, nomeadamente o soro do leite. Devido ao elevado volume gerado, consequente da produção diária e intensiva de queijo, aliado à sua composição rica em matéria orgânica, o soro do leite constitui um problema ao nível de tratamento de efluentes. Assim, com o intuito de contrariar esta realidade, emerge a política assente na transformação de um “resíduo num recurso”, a qual defende a adoção de uma gestão sustentável a par de uma valorização dos resíduos e subprodutos provenientes da indústria em questão.

Posto isto, o presente trabalho consistiu no desenvolvimento de soluções têxteis valorizadas pela reutilização de frações do soro do leite capazes de promover diferentes funcionalidades aos substratos têxteis, tendo-se estudado as propriedades anti-estáticas, desodorantes e antioxidantes de tecido funcionalizado com as respetivas frações e sub-frações obtidas do processo de fracionamento do mesmo.

Numa primeira fase, avaliou-se a capacidade intrínseca dos substratos têxteis, recorrendo a diferentes técnicas de caracterização, consoante a propriedade testada. De seguida, efetuou-se um *screening* inicial das diferentes frações e sub-frações no substrato têxtil selecionado de forma a selecionar o ingrediente funcional com maior desempenho. Concluiu-se assim, para as propriedades anti-estáticas o maior potencial para a sub-fração D, enquanto que para as propriedades desodorantes e antioxidante, a fração A apresentou resultados mais promissores. Sendo a durabilidade do acabamento um aspeto importante, estudou-se a ancoragem dos respetivos ingredientes, tendo sido a avaliação da solidez à lavagem averiguada segundo um método espectrofotométrico com auxílio do corante *Acid Orange* após sucessivos ciclos de lavagem. O grau de branco das amostras foi igualmente avaliado de forma a averiguar a possível alteração da cor natural dos tecidos. Concluiu-se assim, para as três funcionalidades em estudo, que os resultados obtidos para as propriedades desodorantes foram os mais promissores, quer a nível de ancoragem do ingrediente funcional, quer a nível do desempenho da funcionalidade. Adicionalmente, estudou-se a possibilidade da utilização da fração A como agente auxiliar no tingimento para afinidade tintorial e solidez à luz na presença de dois corantes naturais, tomilho e quebracho. Desta aplicação, verificou-se que o substrato C funcionalizado com a fração A desnaturada apresentou maior afinidade ao corante natural, revelando forças colorísticas superiores face às restantes abordagens.

Posto isto, conclui-se que o estudo desenvolvido neste trabalho, apesar de preliminar, pode ser importante para o desenvolvimento futuro de têxteis funcionais.

Palavras-Chave (Tema): Frações e Sub-frações Proteicas, Propriedades Anti-estáticas, Propriedades Desodorantes, Propriedades Antioxidantes

Abstract

The industry of dairy generates annually significant quantities of liquid and solid residue, namely milk serum. Due to the high volume generated, resulting from the daily intensive production of cheese, added to its rich composition in organic matter, the milk serum constitutes a problem related to wastewater treatment. Hence, aiming to counter this reality, the politics of a "waste in a resource", which stands for the adoption of a sustainable management paired to the appreciation of the industry's waste and sub products, emerges.

Taking this into account, this work constitutes on the development of textile solutions appreciated by the reuse of fractions from milk serum able to promote different functions to the textile substrates. In order to achieve this, the anti-static, deodorant and antioxidant properties of the tissue were studied and its fractioning process' fractions and sub fractions were obtained.

Firstly, the intrinsic capacity of the textile substrates was evaluated, using different techniques adapted to each scenario. Then, an initial screening of the different fractions and sub fractions of the selected textile substrate was performed in order to select the functional ingredient with the best performance. It was found that sub fraction D had the most promising results concerning the anti-static properties, while the best results for deodorant and antioxidant properties were shown by fraction A. Being the durability of the finishing an important aspect, the anchorage of the ingredients was studied and the washing stability after several washing cycles was evaluated using a spectrophotometric method with the Acid Orange stain. The whiteness level of the samples was also evaluated so as to identify an eventual alteration of the tissues natural color.

According to the evaluations made, for the three functions being studied, the deodorant properties shown the most promising results regarding not only the anchorage level of the ingredient but also the level of development of the function.

Additionally, the possibility of using fraction A as an auxiliary agent in the dyeing for the dye affinity and light stability in the presence of two natural stains - thyme and "quebracho" - was studied.

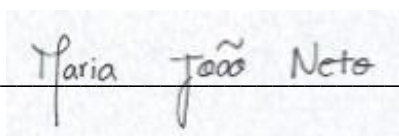
From this application, it was found that substrate C functioned with fraction A presented the biggest affinity to natural staining, showing a stronger coloring force than the other methods.

Taking all that was said into account, one can conclude that the present study, although preliminary, can be important to the development of future textile functions.

Key Words (Theme) : Protein Fractions and Sub Fractions, Anti-static Properties, Deodorant Properties, Antioxidant Properties

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



Maria João Neto

Porto, 1 de julho de 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese.....	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Indústria de Laticínios.....	3
2.2	Soro do Leite	3
2.2.1	Composição do Soro do Leite.....	4
2.3	Utilização do Soro do Leite.....	6
2.4	Indústria Têxtil	7
2.4.1	Têxteis com Propriedades Anti-estáticas.....	8
2.4.1.1	Têxteis com propriedades anti-estáticas funcionalizados com SL	9
2.4.2	Têxteis com Propriedades Desodorantes	9
2.4.2.1	Têxteis com propriedades desodorantes funcionalizados com SL.....	9
2.4.3	Têxteis com Propriedades Antioxidantes	10
2.4.3.1	Têxteis com propriedades antioxidantes funcionalizados com SL	10
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Substratos Têxteis	11
3.2	Funcionalização dos Substratos Têxteis	12
3.2.1	<i>Screening</i> dos Ingredientes Funcionais.....	12
3.2.2	Ancoragem dos Ingredientes Funcionais	13
3.3	Caracterização dos Substratos Têxteis.....	17
3.3.1	Propriedades Anti-estáticas	17
3.3.2	Propriedades Desodorantes.....	18
3.3.3	Propriedades Antioxidantes	19
3.3.4	Medição do Grau de Branco	20
4	Resultados e Discussão	21
4.1	Caracterização dos Substratos Têxteis Não Funcionalizados	21

4.2	Caracterização dos Substratos Têxteis Funcionalizados.....	24
4.2.1	<i>Screening</i> dos Ingredientes Funcionais.....	24
4.2.2	Ancoragem dos Ingredientes Funcionais	27
5	Conclusões.....	41
6	Avaliação do Trabalho Realizado	43
7	Referências	45
	Anexo A - GC-FID.....	49
	Anexo B - Resultados Complementares: Propriedades Desodorantes	51
B.1	Caracterização dos Substratos Têxteis.....	51
B.2	<i>Screening</i> dos Ingredientes Funcionais.....	54
B.3	Ancoragem dos Ingredientes Funcionais	56
	Anexo C - Resultados Complementares: <i>Acid Orange</i>	59
	Anexo D - Análise Colorimétrica	61
	Anexo E - Matriz de Ensaios do Tingimento em Banho de Agitação Termostático	65
	Anexo F - Tingimento em Banho de Agitação Termostático	67
F.1	Tingimento com Quebracho	67
F.2	Tingimento com Tomilho	70
	Anexo G - Fotografias e Equipamentos	75
G.1	Amostras utilizadas ao longo do projeto	75
G.2	Equipamentos.....	77

Notação e Glossário

Abs	Absorvância	
L	Comprimento	m
s	Desvio Padrão	
\bar{d}	Diâmetro médio das partículas	nm
Pdl	Índice de polidispersão	
m	Massa	g
P	Pressão	bar
R	Resistência Superficial	Ω
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
v	Velocidade	m min^{-1}
V	Volume	L

Letras Gregas

μ	Incerteza
ζ	Potencial Zeta

Índices

húmida	Após a passagem no foulard
seca	Antes da passagem no foulard
b	Sem a matriz têxtil
m	Com a matriz têxtil
inicial	Concentração inicial de radical ABTS
final	Concentração excedente na presença do ingrediente funcional

Lista de Siglas

CeNTI	Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
CTIC	Centro Tecnológico das Indústrias do Couro
CEIIA	Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CQO	Carência Química de Oxigénio
SL	Soro do leite
WPC	Concentrado Proteico do Soro do Leite
WPI	Isolado Proteico do Soro do Leite
CO	Algodão (do inglês <i>cotton</i>)
PES	Poliéster
CV	Viscose
EL	Elastano
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>

AATCC	<i>American Association of Textile Chemists and Colorists</i>
GC	Cromatografia Gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
FID	Deteção por Ionização de Chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i>)
UV	Ultravioleta
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S.aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>KPC</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
mTGase	Transglutaminase microbiana
B-LG	β -Lactoglobulina
α-LA	α -Lactalbumina
BS	Albumina do Soro
Lf	Lactoferrina
LP	Lactoperoxidase
GMP	Glicomacropéptidos
ORR	Taxa de Redução de Odor
IVA	Ácido Isovalérico (do inglês <i>Isovaleric Acid</i>)
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
UV-Vis	Ultravioleta Visível
HS	<i>Headspace</i>
PdI	Índice de polidispersividade
<i>L*</i>	Coordenada de cor referente à luminosidade
<i>a*</i>	Coordenada de cor referente à variação do vermelho e verde
<i>b*</i>	Coordenada de cor referente à variação do amarelo e verde
F X	Fração x do soro do leite
SF X	Sub-fração x do soro do leite
F A_De	Fração A do soro do leite desnaturada
MP'S	Micropartículas
ΔE	Diferença de Cor
u.a.	Unidades Arbitrárias

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Caracterização das principais proteínas do SL. (Adaptado de ^[11]).....	5
Tabela 2 - Descrição das etapas abordadas ao longo do desenvolvimento do projeto	11
Tabela 3 - Composição e gramagem das matrizes têxteis testadas	12
Tabela 4 - Condições de temperatura e tempo de secagem utilizados no processo de impregnação para os diferentes substratos têxteis.....	13
Tabela 5 - Condições de operação do banho termostático	14
Tabela 6 - Critério de percentagem mínima de redução de têxteis desodorantes, consoante o composto odorífero testado ^[41]	18
Tabela 7 - Condições do tingimento no banho termostático	19
Tabela 8 - Resultados DLS das respetivas preparações 1, 2 e 3.....	29
Tabela 9 - Resultados da brancura de Berger obtidos para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e skip	35
Tabela 10 - Resultados da brancura de Berger obtidos para os substratos em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão.....	37
Tabela 11 - Condições de temperatura utilizadas nos ensaios cromatográficos para os diferentes compostos odoríferos testados	50
Tabela 12 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A	51
Tabela 13 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C	52
Tabela 14 - Áreas dos picos cromatográficos do 2-nonenal, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A	52
Tabela 15 - Áreas dos picos cromatográficos do 2-nonenal, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C	53
Tabela 16 - Áreas dos picos cromatográficos do guaiacol, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A	53
Tabela 17 - Áreas dos picos cromatográficos do guaiacol, respetiva média e desvio padrão correspondentes aos substrato B e C	53

Tabela 18 - Áreas dos picos cromatográficos do nonanal, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A	54
Tabela 19 - Áreas dos picos cromatográficos do nonanal, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C	54
Tabela 20 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração C e sub-fração F	54
Tabela 21 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente às sub-frações D e E	55
Tabela 22 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração B	55
Tabela 23 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à sub-fração G	55
Tabela 24 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração A	55
Tabela 25 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A	55
Tabela 26 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada	56
Tabela 27 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com o AL1 para 1 e 5 ciclos de lavagem com skip	56
Tabela 28 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com o AL1 para 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão	57
Tabela 29 - Diferenças das absorvâncias entre o branco (AL1) e a amostra funcionalizada com a sub-fração D e respetiva incerteza	59
Tabela 30 - Diferenças das absorvâncias obtidas para as três abordagens e respetiva incerteza	59
Tabela 31 - Absorvâncias obtidas para as três abordagens e respetiva incerteza.....	59
Tabela 32 - Diferenças de absorvâncias entre o branco e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada	60

Tabela 33 - Diferenças de absorvâncias entre o branco (AL1) e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada	60
Tabela 34 - Diferenças de absorvâncias entre o branco e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada nos substratos A, B e C	60
Tabela 35 - Comparações efetuadas com os valores de ΔL^* , Δa^* e Δb^*	62
Tabela 36 - Matriz de ensaios referente aos substratos têxteis A, B e C tingidos com quebracho e tomilho para as quatro condições testadas I, II, III e IV, segundo as três abordagens 1, 2, 3	65
Tabela 37 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com quebracho antes e após as lavagens.....	67
Tabela 38 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz.....	67
Tabela 39 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato A tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV.....	67
Tabela 40 - Diferença de cor obtida para o substrato A tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controlo, 1.....	68
Tabela 41 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com quebracho antes e após as lavagens.....	68
Tabela 42 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz.....	68
Tabela 43 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato B tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV.....	68
Tabela 44 - Diferença de cor obtida para o substrato B tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controlo, 1.....	69
Tabela 45 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com quebracho antes e após as lavagens.....	69
Tabela 46 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz.....	69
Tabela 47 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato C tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV.....	69
Tabela 48 - Diferença de cor obtida para o substrato C tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controlo, 1.....	70

Tabela 49 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com tomilho antes e após as lavagens	70
Tabela 50 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com tomilho o antes e após as lavagens expostas à luz	70
Tabela 51 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato A tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV	71
Tabela 52 - Diferença de cor obtida para o substrato A tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1	71
Tabela 53 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com tomilho antes e após as lavagens	71
Tabela 54 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com tomilho antes e após as lavagens expostas à luz	72
Tabela 55 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato B tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV	72
Tabela 56 - Diferença de cor obtida para o substrato B tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1	72
Tabela 57 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com tomilho antes e após as lavagens	73
Tabela 58 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com tomilho antes e após as lavagens expostas à luz	73
Tabela 59 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato C tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV	73
Tabela 60 - Diferença de cor obtida para o substrato C tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1	74

Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama simplificado da produção de queijo, com aproveitamento do SL através de processos membranares. (Adaptado de ^[54]).....	4
Figura 2 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para os substratos têxteis em estudo.	21
Figura 3 - Capacidade de redução dos compostos odoríferos em estudo pelos substratos têxteis e respetivo erro associado.	23
Figura 4 - Valores da percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo e respetivo erro associado.....	24
Figura 5 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para os substratos têxteis funcionalizados com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G.	25
Figura 6 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G, e respetivo erro associado.	25
Figura 7 - Percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo funcionalizados com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G, e respetivo erro associado.	26
Figura 8 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para o substrato A funcionalizado com a sub-fração D ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, para 0, 1 e 3 ciclos de lavagem.....	27
Figura 9 - Diferenças de absorvâncias para a sub-fração D ancorada com AL1, após 0, 1 e 3 ciclos de lavagem.....	28
Figura 10 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para o substrato A funcionalizado com a sub-fração D e as micropartículas (MP'S) sintetizadas segundo as preparações 2 e 3 ancoradas com AL1,.....	30
Figura 11 - Diferenças de absorvâncias obtidas para as três preparações, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem.	31
Figura 12 - Absorvâncias obtidas para as três preparações, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem. .	31
Figura 13 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão.	33
Figura 14 - Diferenças de absorvâncias obtidas para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e skip.....	33

Figura 15 - Diferenças de absorvâncias obtidas para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e skip.	34
Figura 16 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e skip.	34
Figura 17 - Percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem.....	36
Figura 18 - Diferenças de absorvâncias obtidas para os substratos têxteis em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e skip.	37
Figura 19 - Percentagem de inibição do radical ABTS do substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, após 1 e 5 ciclos de lavagem.	38
Figura 20 - Tingimento dos substratos A, B e C preparadas segundo a abordagem 1, 2 e 3. ...	40
Figura 21 - Amostras do substrato C expostas à luz, antes e após lavagem.....	40
Figura 22 - Tingimento dos substratos A, B e C preparadas segundo a abordagem 1, 2 e 3. ...	40
Figura 23 - Amostras do substrato C expostas à luz, antes e após lavagem.....	40
Figura 24 - Esquema ilustrativo do procedimento experimental. (Adaptado de ^[41])	49
Figura 25 - Espaço de cor CIELAB ^[55]	61
Figura 26 - Fração A.	75
Figura 27 - Fração A desnaturada.	75
Figura 28 -Sub-fração D.....	75
Figura 29 - Solução de Acid Orange.	76
Figura 30 - Solução ABTS.	76
Figura 31 - Substrato A funcionalizado com a sub-fração D ancorada com AL1 utilizadas na determinação da resistência superficial.	77
Figura 32 - Técnica de foulardagem: a) Foulard da Mathis para impregnação das soluções; b) procedimento (adaptado de ^[1]); c) Secadeira W.Mathis AG, do CITEVE.....	77
Figura 33 - ZETASIZER Nano-ZS90 da Malvern.	78
Figura 34 - Sonda UIP1000hdT da hielscher.....	78

Figura 35 - Centrífuga Universal 320R da Hettich.....	78
Figura 36 - Equipamento Resistivity Test Fixture 8009 da Keithley.	79
Figura 37 - Espectrofotômetro Spectraflash SF450 da Datacolor International, do CITEVE.....	79
Figura 38 - Espectrofotômetro UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 35.	80
Figura 39 - Banho de agitação termostático Scansci BS-11.	80
Figura 40 - Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama da Shimadzu.	81

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A indústria de laticínios gera anualmente quantidades significativas de resíduos, destacando-se o soro do leite (SL) como o principal subproduto resultante da produção de queijo. Atualmente, apenas uma parte do SL é aproveitado, pelo que se torna imperativo adotar novas políticas sustentáveis, redirecionando o paradigma para a reutilização de subprodutos em novos produtos de valor acrescentado. Paralelamente, o SL constitui um grave problema ambiental quando rejeitado no meio ambiente. Assim, com o intuito de contrariar esta realidade, emerge a política assente na transformação de um “resíduo num recurso”, a qual defende a adoção de uma gestão sustentável a par de uma valorização dos resíduos e subprodutos provenientes da indústria em questão.

A crescente apetência do consumidor por produtos têxteis com funcionalidades técnicas diferenciadas e com melhores credenciais de sustentabilidade, sem comprometer o aspeto, o toque e o conforto do artigo é cada vez mais consensual. Dessa forma, as empresas do Setor Têxtil e do Vestuário têm apostado gradualmente numa estratégia de investigação que conduza à adoção de políticas sustentáveis e de redução do impacto ambiental, assente na valorização de resíduos e de subprodutos provenientes de outros setores de atividade, sendo a indústria de laticínios uma possível doadora desses elementos.

Deste modo, o presente projeto consistiu no desenvolvimento de soluções têxteis valorizadas pela reutilização de subprodutos provenientes do fracionamento do SL para diferentes funcionalidades (anti-estático, desodorante e antioxidante). Avaliou-se assim, a viabilidade da aplicação das frações em estudo, bem como o desempenho das mesmas nos têxteis funcionais.

1.2 Apresentação da Empresa

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, CeNTI, localiza-se em Vila Nova de Famalicão e foi fundado em 2006. Resulta de uma parceria de 3 Universidades, 2 Centros Tecnológicos e um Instituto de Novas Tecnologias: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel. O CeNTI desenvolve novos materiais funcionais e inteligentes destinados a três grandes áreas, nomeadamente automóvel e aeronáutica, saúde, proteção e bem-estar, arquitetura e construção.

O CeNTI providencia investigação e desenvolvimento (I&D) nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (materiais, química, eletrónica e biológica) às ciências (química

e física), sendo por isso composto por uma equipa multidisciplinar. Algumas competências do CeNTI baseiam-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, revestimentos multifuncionais, materiais e dispositivos inteligentes, sistemas eletrónicos orgânicos e incorporados. O trabalho do CeNTI desenvolve-se essencialmente em parceria com empresas nacionais e internacionais (como a *Decathlon*, *Sonae indústria*, *Rioplele*, *Flexitex*, *CIN*, entre outros) estabelecida a partir das necessidades e oportunidades das mesmas.

1.3 Contributos do Trabalho

As atuais tendências pela procura de alternativas mais sustentáveis e a consequente pressão pelas entidades reguladoras para a utilização de recursos naturais, têm vindo a sublinhar a necessidade da sociedade atual avançar para um protótipo mais sustentável, isto é, uma economia mais “verde” que assegure, igualmente o desenvolvimento económico. Reconhecida esta realidade por parte do CeNTI em parceria com diferentes *players* da cadeia de valor, procurar-se-á dar resposta a este desafio partindo de uma abordagem tecnológica e inovadora. Posto isto, espera-se que o trabalho desenvolvido contribua para a utilização e, consequente valorização dos resíduos gerados na indústria dos laticínios, desenvolvendo e inquirindo têxteis com novas funcionalidades e propriedades, oferecendo produtos inovadores e diferenciadores, partindo da sua incorporação nos mesmos.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação está estruturada segundo cinco capítulos principais, descritos a seguir.

O primeiro capítulo, referente à introdução, encontram-se discriminados os principais objetivos do projeto, bem como o seu enquadramento. É feita ainda uma descrição da empresa e os contributos do presente trabalho. No segundo capítulo, é feito um levantamento do Estado da Arte atual do tema em foco, descrevendo-se os principais aspetos relativo à indústria dos laticínios, bem como algumas características e propriedades funcionais do SL e das suas frações.

O capítulo 3 descreve a parte experimental, mencionando os materiais e métodos, bem como a descrição técnica dos equipamentos e procedimentos excetuados para a deteção e caracterização das propriedades conferidas pelos ingredientes funcionais.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos referentes à funcionalização do tecido têxtil e à caracterização das propriedades adquiridas pelo mesmo.

Por último, no capítulo 5 são enumeradas as principais conclusões, que resumem os resultados do trabalho elaborado, bem como as limitações encontradas e sugestões de possíveis trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Indústria de Laticínios

A atividade inerente à indústria de laticínios acarreta um volume considerável de resíduos sólidos e líquidos. Dentro dos resíduos líquidos destaca-se o SL como o principal efluente resultante da produção de queijo^[1]. Atualmente, produzem-se a nível mundial cerca de 190 milhões de toneladas de SL por ano, sendo que apenas 50 % deste valor é reaproveitado^[2]. Em termos quantitativos, o volume de soro produzido mundialmente acompanha a crescente produção de queijo, com uma taxa de crescimento anual de 2 %^[3].

Na União Europeia, centra-se a maioria dos produtores/indústria de laticínios, o que torna este mercado o mais desenvolvido a nível mundial. Segundo o *European Milk Market Observatory*, prevê-se que, para produzir 1 kg de queijo são gerados 0,56 kg de SL^[4]. Assim, estima-se que aproximadamente 5 milhões de toneladas de soro são processados a partir da produção de 9 milhões de toneladas de queijo. Em Portugal, cerca de 20 % da produção total de leite (2 milhões de toneladas) foi utilizada para produzir 74 mil toneladas de queijo^[5].

Face ao elevado volume gerado de SL, derivado da produção diária de queijo, este resíduo torna-se um problema ao nível do tratamento de efluentes. A sua composição rica em matéria orgânica, nomeadamente lactose e proteínas, constitui um grave problema ambiental. Como tal, o SL é considerado como um dos efluentes mais poluentes na indústria alimentar, exibindo um intervalo de carência bioquímica de oxigénio (CBO) e carência química de oxigénio (CQO) compreendido entre 27 e 60 g L⁻¹ e os 50 e os 102 g L⁻¹, respetivamente^[6].

Nesse sentido torna-se crucial que o setor industrial encontre alternativas para o reaproveitamento deste resíduo de notável carácter nutricional, de forma a reduzir, não só os custos associados ao tratamento dos efluentes produzidos, mas também atenuar o impacto ambiental. Assim, a exploração do SL surge como uma mais valia para o desenvolvimento de produtos de valor acrescentado, permitindo conciliar uma gestão mais sustentável com o cumprimento das normas ambientais, que se assumem cada vez mais exigentes^[7].

A passagem da classe de resíduo para subproduto, torna o SL como um potencial candidato para a obtenção de compostos funcionais, tornando-o apto de ser explorado.

2.2 Soro do Leite

O SL corresponde à parte aquosa derivada da precipitação e remoção da caseína do leite durante a produção do queijo. A Figura 1 esquematiza, sucintamente, as principais etapas envolvidas no processo produtivo de queijo, com a obtenção e purificação do soro através de processos membranares.

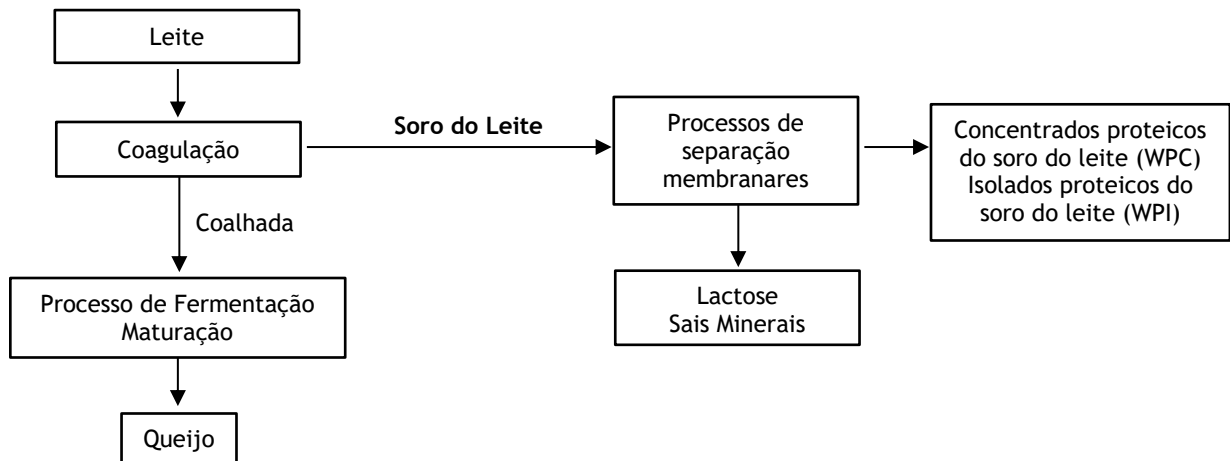


Figura 1 - Diagrama simplificado da produção de queijo, com aproveitamento do SL através de processos membranares. (Adaptado de [54])

Apesar de ser um resíduo, o SL possui um elevado valor nutricional, pois retém uma parte significativa dos nutrientes presentes no leite, incluindo proteínas funcionais e péptidos, lípidos, lactose, minerais e vitaminas.

O soro do leite representa cerca de 85 a 95 % do volume de leite, detendo cerca de 55 % dos nutrientes presentes no mesmo. Entre os nutrientes mais abundantes encontram-se a lactose (4,5 % - 5 % p/v), as proteínas solúveis (0,6 % - 0,8 % p/v), os lípidos (0,4 % - 0,5 % p/v) e os sais minerais (8 % - 10 % de extrato seco)^[8]. O tipo e a composição do soro existente dependem, sobretudo, das técnicas de processamento utilizadas na precipitação da caseína. No caso da precipitação química, realizada através da alteração do pH com a adição de ácidos minerais ou orgânicos, o soro resultante é denominado soro ácido. Se a precipitação for realizada na presença de enzimas proteolíticas, sendo a mais comum a quimosina, o soro é designado por soro doce. A principal diferença entre os dois tipos de soro reside, essencialmente, no teor de lactose, no conteúdo mineral e no grau de acidez.

2.2.1 Composição do Soro do Leite

O leite possui duas grandes frações proteicas distintas que se dissociam durante o fabrico do queijo, sendo uma delas a caseína que fica maioritariamente retida. Esta representa cerca de 80 % (m/m), enquanto que as restantes sub-frações proteicas ficam solubilizadas no soro. A caseína, insolúvel, representa cerca de 80 % (m/m) do conteúdo proteico do leite, enquanto as sub-frações proteicas do soro representam os restantes 20 % (m/m).

As sub-frações proteicas do SL são maioritariamente moléculas globulares, com uma estrutura secundária predominantemente constituída por hélices α ^[9]. Estas incluem a β -lactoglobulina (β -LG), a α -lactalbumina (α -LA), as imunoglobulinas (Igs), a albumina do soro (BS), os glicomacropéptidos (GMP) e ainda outros compostos minoritários como a lactoferrina

(Lf), a lactoperoxidase (LP) e a protease-peptonas^[10]. As suas principais características encontram-se descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização das principais proteínas do SL. (Adaptado de ^[11])

Proteína do SL	% Fração proteica (m/m)	Massa Molecular (kDa)	Ponto isoelétrico
β-Lactoglobulina	50 - 55	18,3	5,35 - 5,49
α-Lactalbumina	12 - 15	14	4,2 - 4,5
Glicomacropéptidos	12	6,8	4,3 - 4,6
Imunoglobulinas	10	150 - 1000	5,5 - 8,3
Albumina do Soro	5 - 10	66	5,13
Lactoferrina	1,0	76,5	9,5 - 10
Protease-peptonas	0,19	4 - 22	-
Lactoperoxidase	0,5	78	9,5

O conteúdo e as características de cada sub-fração são diferentes e individuais, com características funcionais e fisiológicas específicas, indicando a heterogeneidade do SL e tornando-o um produto de elevado valor nutricional relativamente a outras fontes proteicas, tais como, os ovos, o peixe e a carne^[3].

A α-LA e a β-LG compreendem cerca de 19 % a 48 % das proteínas do soro, respetivamente. Estas duas proteínas são as principais responsáveis pela funcionalidade do SL e detêm a maior parte do teor dos aminoácidos essenciais^[12].

A α-LA possui forma globular com uma única cadeia polipeptídica composta por 123 aminoácidos, com um peso molecular de cerca de 14 kDa^[6]. Esta contém um ião Ca^{2+} na sua composição, o qual intervém na manutenção da estrutura da proteína, bem como na sua atividade funcional. Sob condições de pH baixo (cerca de 3,5), o ião Ca^{2+} é libertado por uma alteração reversível da conformação da proteína^[13]. Embora estas mudanças de conformação sejam reversíveis, o efeito da temperatura pode levar, em certos casos, à desnaturação completa e irreversível da α-LA. A fração de α-LA exibe atividade antimicrobiana face a bactérias patogénicas, como por exemplo, a *Escherichia coli*, o *Staphylococcus aureus* e a *Klebsiella pneumoniae*.

A β-LG é constituída por uma única cadeia polipeptídica, formada por 162 aminoácidos, conferindo-lhe uma massa molecular de 18 kDa na sua forma nativa^[14]. A solubilidade da β-LG é altamente dependente da temperatura e das condições iónicas do meio^[6]. A desnaturação térmica da β-LG ocorre entre os 70 e 75 °C, formando agregados numa gama de temperaturas compreendida entre os 78 e 82 °C. Produtos de alto teor proteico, como o isolado proteico de SL, são enriquecidos com β-LG. O alto conteúdo de β-LG no WPI conduz a propriedades funcionais aperfeiçoadas, como estabilidade de emulsão, atividade, viscosidade e propriedades de gelificação comparativamente ao concentrado proteico de SL. A sequência de aminoácidos

da β -LG apresenta similaridade com a da proteína transportadora de retinol (transporta a vitamina A no sangue), mostrando afinidade para várias moléculas hidrofóbicas, como vitaminas lipossolúveis e lipídios^[15].

2.3 Utilização do Soro do Leite

Estima-se que o soro do leite tenha sido descoberto há cerca de 3000 anos. Durante muito tempo foi visto como um desperdício das indústrias dos laticínios, mas desde há várias décadas que o estatuto de “desperdício” tem sido contestado por já se poder aproveitar grande parte deste subproduto, e não apenas utilizado para alimentação animal ou como fertilizante para o solo. Inicialmente, foi eliminado *in situ*, mas só a partir do século XX é que se procedeu à introdução de regulamentações, a fim de impedir que o SL fosse eliminado sem tratamentos prévios. ^{[3][16]}

Atualmente, cerca de 50 % da produção mundial de SL é tratada e transformada em vários produtos alimentares, dos quais cerca de 22,5 % são utilizados diretamente na forma líquida, 15 % na forma de SL em pó, 7,5 % como lactose e subprodutos com lactose e o restante como concentrados de proteína^[17]. Em termos quantitativos, prevê-se um aumento destes valores, justificado pelo crescente interesse em separar (concentrar) vários produtos proteicos provenientes do SL, aliado à pressão exercida pela legislação ambiental no que se refere ao descarte de efluentes^[18].

Nos últimos anos foram desenvolvidos e aperfeiçoados pela indústria processos que permitem a obtenção de produtos com valor acrescentado a partir do SL, mediante o reaproveitamento dos nutrientes que o constituem. Os produtos obtidos possuem composições diferentes no que se refere ao teor em lactose e proteínas, segundo a complexidade da tecnologia empregue na sua produção e do pré-tratamento efetuado. Industrialmente, o SL é obtido/processado segundo dois procedimentos distintos. O primeiro recorre a tratamentos físicos e térmicos para obter produtos do SL em pó, concentrados proteicos de SL (WPC), isolados proteicos de SL (WPI) e permeado de SL. Com os avanços tecnológicos nos processos de separação de membranas, como a microfiltração e a ultrafiltração, foi possível desenvolver ingredientes ricos em proteínas e com um teor de gordura reduzido, como o WPC, com um teor de 80 % de proteína, ou o WPI com um teor proteico compreendido entre 85 e 90 %. Durante a produção de WPC, também são obtidos volumes elevados de um efluente rico em lactose, o permeado. Atualmente, o permeado de SL continua a ser um dos principais poluentes ambientais, uma vez que retém parte significativa de lactose, componente responsável pela elevada carga orgânica ^{[18][19]}.

O segundo processo envolve o tratamento biotecnológico, no qual o soro é usado como substrato para vários processos microbianos/enzimáticos para obter produtos finais de elevado valor acrescentado. Exemplos desses produtos são as bioproteínas, os probióticos, os ácidos

orgânicos, as enzimas, os carotenoides, os biopreservativos, os exopolissacarídeos e os bioplásticos^[6]. Paralelamente, dado o teor elevado de lactose e proteínas do SL, a sua valorização biotecnológica, como substrato fermentativo, tem vindo a ser explorada, nomeadamente para a produção de etanol, biogás e ácido láctico.

As utilizações do soro expandiram-se como resultado do reconhecimento da sua excelência nutricional, das propriedades funcionais e de uma necessidade crescente de reutilização de materiais, numa tentativa de desenvolver uma produção sustentável (Comissão Europeia, 2016). Reconhecida esta realidade, o soro tem-se tornado um subproduto de importância acrescida nas indústrias alimentares.

O SL líquido é usado principalmente na produção de queijos de soro (requeijão) e bebidas fermentadas, como bebidas lácteas e alcoólicas. Outras alternativas consistem em utilizar o soro como adubo para terrenos agrícolas ou na formulação de rações para animais^[20].

Atualmente, o SL em pó é o produto mais comercializado devido às múltiplas aplicações. Este produto admite um valor comercial relativamente elevado em comparação ao SL líquido, devido à necessidade de uma grande quantidade de energia requerida no processo de obtenção^[21]. A sua aplicação assenta na alimentação animal e com menor enfoque na nutrição humana, nomeadamente em produtos de pastelaria, molhos e produtos enlatados^[17].

Os concentrados de proteína do SL possuem um valor comercial cerca de 3 a 10 vezes superior ao SL em pó, devido à especificidade do produto a nível funcional e ao notável valor nutritivo do mesmo. As propriedades funcionais das suas frações proteicas dependem, não só das propriedades físico-químicas, biológicas e fisiológicas específicas de cada proteína, como também das interações estabelecidas entre as mesmas^[21]. Os concentrados e isolados de proteínas do SL apresentam uma ampla utilização como ingrediente, capaz de realçar as características de emulsificação, formação de espumas e geleificação de diversos produtos^[22].

2.4 Indústria Têxtil

A fileira têxtil, setor responsável por uma atividade extensa e multifacetada, com apostas na criatividade e no conhecimento científico e técnico nos mais variados âmbitos, tem vindo a desenvolver produtos inovadores, apostando numa contribuição sistemática para a sustentabilidade. Com o objetivo de cumprir os requisitos de segurança, conforto, facilidade de utilização, entre outros, a indústria têxtil tem vindo a dar resposta a estas exigências, apostando no desenvolvimento de produtos que se diferenciem dos têxteis convencionais^[23]. Nesse sentido, surgem os têxteis técnicos e funcionais que, para além das características estéticas e decorativas, se caracterizam pelo seu desempenho funcional face aos estímulos externos que podem comprometer o seu ciclo de utilização^[24].

Atualmente, a necessidade dos consumidores centra-se na procura de têxteis que respondam a outros fatores que não apenas a proteção básica e o aspeto estético. Com esta

realidade, tem-se explorado têxteis com variadas funcionalidades e propriedades, desde a regulação térmica, a retardância à chama, as propriedades anti-estáticas e desodorantes, a proteção à radiação UV (ultravioleta), repelência a líquidos, antioxidante, entre outras. Grande parte deste desenvolvimento encontra-se integrado na área dos acabamentos têxteis, os quais atribuem características funcionais acrescidas partindo, quer ao nível da alteração superficial das propriedades dos materiais, quer ao nível da modificação química do próprio substrato têxtil^[25].

Aliada a uma consciencialização mais ecológica, a procura crescente no mercado por têxteis, que oferecem qualidade, proteção, conforto e multifuncionalidade, obrigou a comunidade científica a centrar-se na investigação de possíveis agentes bioativos sustentáveis com a finalidade de obter substratos têxteis de valor acrescentado, mais atraentes e altamente funcionais. Os processos de fracionamento físicos e biotecnológicos aplicados aos subprodutos provenientes da indústria dos laticínios permitem a obtenção de compostos químicos naturais mais sofisticados, com alto teor de nutrientes e compostos bioativos. Dada a natureza biogénica destes produtos, estes têm especial interesse para a indústria têxtil, devido ao seu carácter biodegradável e biocompatível.

2.4.1 Têxteis com Propriedades Anti-estáticas

A eletricidade estática pode causar uma série de dificuldades durante o processamento de materiais têxteis, especialmente os que são constituídos por fibras sintéticas hidrofóbicas^[25].

Todos os materiais são compostos por átomos contendo prótons, neutrões, os quais compõem o núcleo, e por uma quantidade equivalente de eletrões orbitando em torno do mesmo. O contacto de dois materiais diferentes permite a transferência de eletrões através da interface, sendo os eletrões redistribuídos após separação, originando a formação de cargas em ambos os materiais.

Na situação em que os materiais são condutores, as cargas movem-se livremente, pelo que se assiste a uma fácil redistribuição da carga elétrica após a separação das duas superfícies. No entanto, para a maioria dos materiais têxteis tal não se verifica, uma vez que estes não possuem cargas livres (os eletrões estão localizados nos átomos), logo a carga elétrica não se move facilmente no interior do têxtil, levando à geração de eletricidade estática^[26].

Sendo que o objetivo desta funcionalidade prende-se com a acumulação de pó, um tecido capaz de aumentar a condutividade da superfície e estimular a dissipação de cargas eletrostáticas durante o processamento e uso dos produtos têxteis, constituiria uma solução eficaz face a esta realidade^[27].

2.4.1.1 Têxteis com propriedades anti-estáticas funcionalizados com SL

Até ao momento, não foi encontrada nenhuma publicação referente à funcionalização de um substrato têxtil com frações proteicas obtidas a partir do SL com o objetivo de torná-lo anti-estático.

2.4.2 Têxteis com Propriedades Desodorantes

Os odores desagradáveis produzem um impacto negativo quer para o indivíduo em si, quer para o meio social circundante. Os têxteis possuem uma superfície específica apreciável (na ordem dos 0,1 a 2 m² g⁻¹), por isso estes atraem e retêm inúmeras substâncias gasosas presentes naturalmente na atmosfera envolvente, bem como os odores produzidos pelo ser humano. Esta alta capacidade de retenção pode constituir um problema perante o contacto com substâncias odoríferas desagradáveis^[25].

Nos últimos anos, o mercado dos têxteis funcionais foi estendido aos têxteis de vestuário, de modo a cumprir os requisitos impostos pelos consumidores, nomeadamente no âmbito da neutralização de odores. O propósito final centra-se em tornar as roupas mais limpas e frescas e isentas de odores, podendo estes serem gerados no decurso da prática desportiva, por exemplo, ou provenientes do meio circundante, como o tabaco. Nesse sentido, a indústria têxtil tem sido movida por esta necessidade de criar materiais que evitem a acumulação de odores no vestuário, partindo da aplicação de acabamentos desodorantes que podem variar de acordo com o mecanismo de ação empregue. Um dos mecanismos passa por prevenir o desenvolvimento de substâncias voláteis odorosas a partir de acabamentos antimicrobianos conferidos às fibras/tecidos. Um outro método assenta num mecanismo passivo, o qual envolve a incorporação de compostos e/ou ingredientes no substrato têxtil, com vista à retenção e/ou neutralização de maus odores^{[28] [29]}.

2.4.2.1 Têxteis com propriedades desodorantes funcionalizados com SL

Estudos preliminares demonstraram que a Lf possui uma ampla atividade biológica, nomeadamente função antibacteriana e antifúngica face a uma diversa gama de bactérias e leveduras^[10]. A incorporação da Lf em tecidos de lã, catalisada com transglutaminase microbiana (mTGase), revelou uma concentração inibitória mínima face ao *S.aureus* e à *E. coli* de 0,5 mg mL⁻¹ e 0,25 mg mL⁻¹, respetivamente. O seu mecanismo antibacteriano é justificado pela interação direta entre a Lf e os iões de ferro. Esta glicoproteína apresenta uma elevada capacidade de se ligar ao ferro, pelo que produz uma redução da quantidade de iões de ferro disponíveis para o crescimento de microrganismos patogénicos, levando à extinção da população bacteriana. O efeito antibacteriano revelou ser eficaz até cinco ciclos de lavagem, no entanto a sua eficácia diminui com o aumento dos ciclos de lavagem^[30]. O estudo anteriormente descrito centra-se no mecanismo ativo, uma vez que a prevenção do desenvolvimento de substâncias odorosas é realizada pela eliminação direta da fonte

responsável pelo mau odor, neste caso a *S.aureus* e a *E. coli*. Embora a aplicação principal do projeto em estudo assente no mecanismo passivo, não foram encontradas, até ao momento, publicações referentes à funcionalização de um substrato têxtil com frações proteicas obtidas a partir do SL recorrendo a este mecanismo.

2.4.3 Têxteis com Propriedades Antioxidantes

Uma das funcionalidades que tem sido alvo de recentes investigações é a atividade antioxidante. Os antioxidantes detêm um papel fulcral no combate contra o envelhecimento, devido à sua elevada eficácia para a estabilização dos radicais livres. Estes compostos orgânicos são usualmente adicionados à matriz têxtil, como aditivos poliméricos, a fim de retardar ou até mesmo inibir a oxidação da matéria orgânica. Quando aplicados em combinação com outros compostos antioxidantes, estes podem reduzir as perdas de cor e melhorar as propriedades mecânicas muito mais eficazmente do que qualquer produto aplicado isoladamente, prolongando o seu ciclo de vida útil^[31]. Os compostos antioxidantes mais comumente utilizados são os fenóis, aminas aromáticas secundárias, determinados ésteres de sulfureto, compostos de fósforo trivalente e, ainda, metais ditiocarbamatos e ditiofosfatos^[32].

2.4.3.1 Têxteis com propriedades antioxidantes funcionalizados com SL

A vitamina E, também conhecida como α -tocoferol, é um agente antioxidante muito conhecido, devido ao seu mecanismo de defesa contra os efeitos nocivos das espécies reativas de oxigénio e pela sua aplicação em produtos têxteis cosméticos. Devido ao contacto estabelecido entre a pele e o têxtil, diversos nutrientes (como anti-idade, hidratantes, vitaminas, entre outros) são incorporados no substrato têxtil e libertados, de forma progressiva pela roupa, sendo posteriormente absorvidos pela pele. Apesar das inúmeras vantagens reconhecidas pela vitamina E, a sua aplicação direta em têxteis é dificultada pela sua baixa estabilidade ao calor e ao oxigénio. Assim, recentes investigações têm vindo a ser desenvolvidas de modo a dar resposta a este problema, sendo a microencapsulação a metodologia utilizada para incorporar esta substância ativa nos têxteis.

Segundo estudos reportados na literatura, a vitamina E encapsulada a partir de nanoformulações proteicas, recorrendo à albumina do soro e à fibroína da seda promovem resultados satisfatórios ao nível da sua ancoragem no substrato têxtil. A escolha destas duas proteínas é justificada pela sua capacidade antioxidante e pelas suas propriedades emulsionantes na encapsulação de fármacos. A eficácia da atividade antioxidante foi avaliada segundo o método de redução do radical livre ABTS, 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico), sendo que as amostras revestidas com as micropartículas demonstraram uma atividade antioxidante superior às não revestidas. Conclui-se que o sistema albumina do soro/fibroína da seda/ α -tocoferol tem um efeito antioxidante sinérgico, promovendo uma maior redução do radical ABTS^[33].

3 Materiais e Métodos

O trabalho experimental efetuado consistiu no desenvolvimento de estruturas têxteis funcionalizadas com ingredientes provenientes do fracionamento do SL. Os substratos têxteis testados apresentam composições distintas entre si, dado que um dos objetivos do trabalho passa por testar o comportamento destes em amplas utilizações. Portanto, a avaliação da influência deste ponto, face ao acabamento químico empregue, torna-se fulcral no estudo deste projeto. Posteriormente, os substratos têxteis funcionalizados foram testados, no que se refere às propriedades anti-estáticas, desodorantes e antioxidantes, com recurso a diferentes métodos de caracterização que serão descritos posteriormente no subcapítulo 3.3. Para uma melhor compreensão das etapas e dos procedimentos experimentais adotados ao longo do projeto, apresenta-se a Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição das etapas abordadas ao longo do desenvolvimento do projeto

Caracterização dos Substratos Têxteis	Seleção do substrato têxtil com maior potencial de melhoria, recorrendo a diferentes técnicas de caracterização, consoante a propriedade testada.
Screening dos Ingredientes Funcionais	Após a escolha do substrato têxtil com maior potencial de melhoria, impregnaram-se as frações proteicas, de forma a selecionar o ingrediente funcional com maior potencial de valorização e, conseqüentemente efetuou-se a otimização das soluções em estudo.
Ancoragem dos Ingredientes Funcionais	<ul style="list-style-type: none"> Utilização de agentes de ligação para funcionalização com as soluções proteicas, de forma a promover a resistência da funcionalidade ao uso quotidiano; Impregnação das soluções nos têxteis por foudardagem.
Caracterização dos Substratos Têxteis Funcionalizados	<p>Utilização de técnicas de caracterização:</p> <ul style="list-style-type: none"> Propriedades Anti-estáticas: método interno adaptado da Norma AATCC 76:2005 - <i>Electrical Surface Resistivity of Fabrics</i>, recorrendo a um pico amperímetro com fonte de tensão; Propriedades Desodorantes: método interno adaptado da Norma ISO 17299-3:2014 - <i>Textiles: Determination of deodorant property</i>, recorrendo ao GC-FID; Propriedades Antioxidantes: método de inibição do radical ABTS.

3.1 Substratos Têxteis

Inicialmente, avaliou-se a capacidade intrínseca dos diferentes substratos têxteis não funcionalizados. Para tal, recorreu-se a três tipos de referências têxteis com diferentes composições, a fim de selecionar o substrato com maior potencial de melhoria para a funcionalidade em estudo. As composições dos substratos têxteis utilizados, bem como as suas respetivas gramagens, encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição e gramagem das matrizes têxteis testadas

Substrato Têxtil	Composição	Gramagem (g m ⁻²)
A	63 % CO + 37 % PES	96,08
B	67 % PES + 29 % CV + 4 % EL	260,47
C	98 % CO+ 2% EL	329,37

As referências têxteis foram preparadas e condicionadas com base nos protocolos adotados para caracterização das funcionalidades em estudo, conforme serão descritos posteriormente.

3.2 Funcionalização dos Substratos Têxteis

Na literatura são descritas diversas funcionalidades provenientes dos subprodutos da indústria dos laticínios, tais como propriedades anti-estáticas, desodorantes e antioxidantes, que foram exploradas neste trabalho. Neste sentido, selecionaram-se três frações proteicas do SL, nomeadas de A à C (representadas por “F X”), as quais variam entre si de acordo com o grau de fracionamento aplicado e, portanto, diferenciam-se face ao seu teor em lactose e em proteína. Estudou-se também mais três sub-frações proteicas do SL, nomeadas de D a F (representadas por “SF X”) e, por último, uma sub-fração proveniente da caseína, denominada sub-fração G (representada por “SF G”).

A técnica de funcionalização dos substratos têxteis com os ingredientes funcionais utilizada foi a impregnação por foulardagem. Neste método o tecido é imerso num banho, normalmente à temperatura ambiente e espremido mecanicamente por ação de dois cilindros, os quais exercem pressão de modo a promover a penetração uniforme da solução, estando sujeitos a uma velocidade e pressão definidos. A eficiência do processo de impregnação depende da pressão dos rolos espremedores, pelo que se torna essencial conhecer a quantidade de banho absorvida pelo substrato em função da pressão exercida pelos cilindros. Assim sendo, designa-se taxa de expressão, ou também nomeada por *wet pick-up*, a quantidade de solução retida pela matriz têxtil (Equação 1).

$$\text{Taxa de expressão (\%)} = \frac{m_{\text{húmida}} - m_{\text{seca}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde $m_{\text{húmida}}$ e m_{seca} correspondem à massa da amostra têxtil após e antes a passagem no foulard, respetivamente.

3.2.1 Screening dos Ingredientes Funcionais

Após a seleção dos substratos têxteis com maior potencial de melhoria para as funcionalidades em estudo, procedeu-se à sua funcionalização com as sete frações e sub-frações proteicas, analisando-se o desempenho das amostras preparadas.

Para a impregnação preparou-se uma solução de cada fração e sub-fração proteica a 5 % (m/V) em água. Posteriormente, mergulharam-se as amostras no banho com as soluções das

frações proteicas preparadas separadamente, e, de seguida, passaram-se pelo foulard. Este processo foi repetido duas vezes. A impregnação foi realizada com uma pressão entre rolos de 3 bar e velocidade de 2 m min⁻¹. Nestas condições, as taxas de expressão obtidas foram em média 83±6 % para o **Substrato A**, 62±2 % para o **Substrato B** e 71±1 % para o **Substrato C**. Após impregnação, as amostras foram secas sob as condições apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de temperatura e tempo de secagem utilizados no processo de impregnação para os diferentes substratos têxteis

Substrato Têxtil	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A	100	2
B		5
C		

Os distintos valores de tempo de secagem utilizados nos três tecidos são resultado da diferente estrutura deles e do tipo de fio utilizado. O substrato A requer menor tempo de secagem comparativamente aos restantes dois, uma vez que este possui uma estrutura mais leve e com menor densidade de fios.

3.2.2 Ancoragem dos Ingredientes Funcionais

Identificadas as frações proteicas com maior potencial para as diferentes funcionalidades em estudo, procedeu-se à sua ancoragem, através da adição de agentes de ligação, de forma a conferir durabilidade à lavagem do acabamento aplicado.

Para a impregnação dos ingredientes funcionais com os ligantes químicos, as amostras têxteis foram funcionalizadas em duas etapas. Primeiramente, impregnou-se a solução de ligante nos substratos têxteis e, posteriormente, as soluções das frações proteicas. Neste processo, foram ainda produzidas e analisadas amostras em branco, isto é, substratos têxteis impregnados apenas com os ligantes químicos, e amostras controlo, substratos têxteis sem impregnação.

As impregnações foram realizadas com uma pressão entre rolos de 3 bar e velocidade de 2 m min⁻¹. Posteriormente, as amostras foram secas e curadas, para termofixação dos ingredientes funcionais nos substratos têxteis, consoante condições específicas para cada ligante químico. Os agentes de ligação adotados ao longo do trabalho experimental foram um dialdeído, denominado como AL1 e um derivado de ácidos carboxílicos catalisado por uma base de fósforo, denominado AL2.

De forma a avaliar a ancoragem permanente dos ingredientes funcionais nos substratos têxteis, recorreu-se a um método espectrofotométrico, desenvolvido pelo CeNTI, utilizando um corante ácido, denominado *Acid Orange 7* ou *Orange II*. Este corante atua como marcador por ter a capacidade de interagir com os grupos amina presentes na estrutura das proteínas, proporcionado pela interação electrostática reversível entre o corante, carregado

negativamente, e a carga positiva dos grupos amina protonados^[34]. Uma vez que os substratos têxteis utilizados não apresentam grupos amina, ou quaisquer outros grupos funcionais que interajam com o marcador, torna-se assim possível detetar quantitativamente a proteína na superfície têxtil.

O método de deteção utilizado é um método indireto. As amostras de tecido funcionalizado foram colocadas em contacto com a solução do marcador *Acid Orange*. A interação dos grupos funcionais das amostras com o marcador faz com que este migre da solução para o tecido, fazendo diminuir a sua concentração em solução. Quanto maior for a concentração de proteína na amostra, maior será a quantidade de *Acid Orange* que migra para o tecido e menor será a sua concentração na solução. Desta forma, a diferença de concentrações aumenta com a concentração de proteína.

Para deteção dos grupos amina presentes na estrutura das proteínas ancoradas aos substratos têxteis funcionalizados, antes e após os ciclos de lavagem, colocaram-se as amostras em contacto com a solução do marcador *Acid Orange*. Esta solução foi preparada com água a uma concentração de 0,14 g L⁻¹ e aplicada nas amostras têxteis, com uma razão de banho de 1 g de têxtil/40 mL solução. De seguida, as amostras foram submetidas a um banho termostático, sob as condições de aplicação indicadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de operação do banho termostático

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Velocidade de rotação (rpm)	Razão de banho
25	90	100	1 g têxtil/40 mL solução

Por último, efetuou-se as leituras das absorvâncias no espectrofotómetro UV-Vis, *Perkin Elmer Lambda 35*, no comprimento de onda máximo do corante utilizado, sendo este a 484 nm. O grau de ancoragem das frações proteicas na referência têxtil é avaliado através do cálculo do Δ Abs, correspondente à diferença entre o valor da absorvância registado pelo branco (substrato têxtil ancorado apenas com o agente de ligação) e a amostra (substrato têxtil funcionalizado com o agente de ligação e o ingrediente funcional).

A avaliação da durabilidade à lavagem da funcionalização foi realizada com base na adaptação da norma ISO 6330 - *Textiles – Domestic washing and drying procedures for textile testing*. Para efeitos de estudo do comportamento das diferentes propriedades face à sua durabilidade, submeteram-se as amostras a ciclos de lavagem com duração de 90 minutos a uma temperatura de 40 °C, tendo-se utilizado 30 g de detergente padrão tipo B fosfatado, sem branqueador ótico. Paralelamente, avaliou-se a durabilidade do acabamento aplicado aos substratos têxteis com detergente comercial *skip*, com o objetivo de aproximar à lavagem realizada nos artigos de uso doméstico. As lavagens foram efetuadas na máquina de lavar IWDC6105 *Washer Dryer* da *Indesit*.

- Propriedades Anti-estáticas

Identificada a fração proteica do SL com maior potencial para as propriedades anti-estáticas, sendo esta a **sub-fração D**, estudou-se a funcionalização e ancoragem deste ingrediente no **substrato A**.

Sendo esta propriedade abordada pela primeira vez no CeNTI, a seleção do agente de ligação para ancorar a **sub-fração D** ao **substrato A** baseou-se em estudos reportados na literatura, os quais revelam a utilização do AL1 para este fim.

Numa primeira fase, funcionalizou-se o **substrato A** com a **sub-fração D** a 5 % (m/V) com recurso ao agente de ligação, AL1 a 5 % (V/V), de forma a avaliar a durabilidade à lavagem do acabamento aplicado. A impregnação foi realizada nas condições descritas anteriormente, tendo-se obtido uma taxa de expressão de $77,4 \pm 0,1$ %. Posteriormente as amostras foram secas a 100 °C com uma duração de 2 min e curadas a 120 °C durante 2 min em cada etapa.

Uma metodologia alternativa à ancoragem do ingrediente funcional ao substrato têxtil apenas com o AL1 baseou-se no estudo da formação de micropartículas encapsuladas com a **sub-fração D**. A partir desta abordagem foi possível avaliar a sua eficácia com as lavagens bem como a solidez do acabamento aplicado. A síntese de micropartículas compreendeu três preparações:

- Preparação 1: 7,5 % de **fração A** com 1 % de óleo de soja;
- Preparação 2: 7,5 % de **fração A**, 1 % de óleo de soja e 5 % de **sub-fração D** do SL;
- Preparação 3: 5 % de **fração A**, 1 % de óleo de soja, 5% de **sub-fração D** do SL e 0,5 % de auxiliar.

Dado que o objetivo era a incorporação da **sub-fração A** nas micropartículas, recorreu-se à adição de um auxiliar polissacarídico com o objetivo de verificar a influência deste na formação das mesmas. O uso da **fração A** na síntese das diferentes preparações prende-se por resultados satisfatórios produzidos em trabalhos anteriormente desenvolvidos na formação de micropartículas. Por outro lado, este ingrediente é uma das frações mais facilmente de ser obtida, daí a apreciável quantidade disponibilizada pela entidade provedora do projeto. A preparação das micropartículas foi realizada por emulsificação ultrassónica, com a sonda UIP1000hdT da *hielscher*, a uma potência e frequência de 1000 W e 20 kHz, respetivamente.

O tempo de ultrassonicação foi de 15 min, numa caixa acústica e em banho de gelo. Posteriormente, as emulsões foram centrifugadas a 9000 rpm durante 15 min, a fim de remover os fragmentos libertados pela sonda, em seguida o sobrenadante foi recolhido para análise.

As preparações anteriores foram impregnadas no **substrato têxtil A** nas condições descritas previamente, tendo-se obtido uma taxa de expressão de 89 ± 13 %. Posteriormente as amostras foram secas a 100 °C com uma duração de 2 min e curadas a 120 °C durante 2 min.

- Propriedades Desodorantes

À semelhança das propriedades anti-estáticas, após identificação da fração proteica do SL com maior potencial, nomeadamente a **fração A**, estudou-se a funcionalização e ancoragem deste ingrediente no **substrato A**. A escolha desta matriz têxtil, em contrapartida às outras duas, deve-se à sua maior capacidade de melhoria para a redução e retenção dos marcadores odoríferos em estudo, como se pode verificar nos resultados presentes no subcapítulo 4.1.

Atendendo que a **fração A** é o ingrediente funcional com maior capacidade de desempenho para esta propriedade, testes desenvolvidos anteriormente revelaram que esta fração no seu estado nativo não era reativa na presença do agente de ligação AL2, revelando resultados negativos ao nível da solidez à lavagem. Dessa forma, procedeu-se à desnaturação da **fração A**, no sentido de avaliar a sua estabilidade e desempenho funcional, aquando da alteração da sua morfologia. A funcionalidade das proteínas é determinada pelas suas próprias características moleculares, como por exemplo a sua conformação, carga superficial e polaridade, bem como as características do meio circundante (temperatura, pH)^[35]. Portanto, é importante entender a interação entre a estrutura da proteína e a sua influência na adsorção a outros materiais.

A desnaturação da **fração A** foi efetuada com base na investigação científica referente a esta temática^[36]. Devido aos recentes testes desenvolvidos pelo CeNTI, as condições ótimas de operação relativas ao processo de desnaturação, nomeadamente temperatura de aquecimento foram alcançadas.

A funcionalização do **substrato A** decorreu sob as mesmas condições anteriores, recorrendo a condições de secagem equivalentes, mas sendo curadas a 140 °C durante 4 min. A ancoragem da **fração A desnaturada** a 7,5 % (m/V) pressupôs a aplicação do agente de ligação, AL2 a 5 % (m/V). Para estas condições, a taxa de expressão obtida foi 78±2 %. Por último, ainda inserido neste ponto efetuou-se a ancoragem da **fração A desnaturada** à **matriz têxtil A** sem adição de qualquer agente ligante, tendo sido a amostra apenas seca a 100 °C durante 3 min, obtendo-se uma taxa de expressão de 82±14 %.

A escolha do AL2 em detrimento do AL1 ocorreu devido a ensaios prévios efetuados pelo CeNTI. Estes revelaram que a utilização do AL1 em frações proteicas do SL promoviam o amarelecimento das amostras, embora reconhecendo a sua eficácia enquanto agente de reticulação. Por outro lado, devido à sua estrutura química composta por grupos aldeído, o AL1 apresenta uma elevada toxicidade, pelo que campanhas de organizações ambientalistas, como a *Greenpeace*, têm tentado eliminá-lo do setor têxtil^[37]. Assim, reconhecida esta realidade, o CeNTI tem adotado recursos mais sustentáveis, nomeadamente a utilização de agentes de ligação mais *eco-friendly*, daí a ancoragem com o AL2.

Devido aos resultados pouco satisfatórios face à primeira, retomou-se a abordagem inicial, na qual se procedeu à abordagem com o AL1. A funcionalização do **substrato A** decorreu sob a

mesma metodologia adotada para o AL2, adotando condições de secagem equivalentes e curadas a 120 °C durante 2 min.

- Propriedades Antioxidantes

Apesar de outras frações terem promovido resultados igualmente satisfatório, procedeu-se à caracterização dos têxteis funcionalizados com a **fração A**, dado os resultados obtidos na sua ancoragem, bem como o reconhecimento do seu valor comercial e a sua disponibilidade no mercado. Assim, avançou-se com o estudo do potencial da **fração A**, procedendo à sua ancoragem nos **substratos A, B e C**.

3.3 Caracterização dos Substratos Têxteis

3.3.1 Propriedades Anti-estáticas

A avaliação das propriedades anti-estáticas foi efetuada pela medição da resistência superficial das amostras têxteis. Esta grandeza avalia a dificuldade que um dado material oferece à passagem de corrente elétrica^[38]. Para a medição da resistência superficial do têxtil recorreu-se a um método interno baseado na norma AATCC 76:2005 - *Electrical Surface Resistivity of Fabrics*.

Os têxteis foram cortados em amostras circulares com 8 cm de diâmetro, tendo em consideração o tipo de equipamento utilizado. Previamente aos ensaios de caracterização, estas foram condicionadas numa sala, na qual se monitorizou a temperatura e a humidade da atmosfera envolvente, sendo esta controlada por meio de um desumidificador (DH3650 da *Ufesa ARISAN*).

Com base no *know-how* desenvolvido pelo CeNTI, o limite máximo estabelecido da resistência superficial num têxtil para ser considerado anti-estático é de $2,5 \times 10^9 \Omega$.

Neste método foi aplicada uma tensão num intervalo compreendido entre os -100 V e 100 V, em passos de 10 V a cada 1 s. As amostras foram colocadas no equipamento *Resistivity Test Fixture 8009*, da *KEITHLEY* tendo sido realizadas 5 leituras. Os valores da resistência superficial foram registados num pico amperímetro com fonte de tensão, *KEITHLEY*.

Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)

Após proceder à modificação da fração proteica de maior potencial a partir da síntese de micropartículas, utilizou-se a técnica de DLS (do inglês *Dynamic Light Scattering*), no sentido de caracterizar o seu diâmetro hidrodinâmico, potencial zeta (análise da estabilidade das partículas dispersas numa solução) e, por último o seu índice de polidispersividade, Pdi (medição do grau de homogeneidade da distribuição de tamanhos das partículas)^[39]. O registo dos parâmetros acima mencionados foi recolhido pelo equipamento ZETASIZER Nano-ZS90 da *Malvern*, segundo um ângulo de dispersão de 90°.

A análise DLS trata-se de uma técnica não invasiva, a qual se baseia na medição da intensidade da luz dispersa a partir do movimento browniano das partículas, pela aplicação da relação de *Stokes-Einstein* para converter essa medida em tamanho^[40].

3.3.2 Propriedades Desodorantes

As propriedades desodorantes dos substratos têxteis foram avaliadas segundo um método adaptado da norma ISO 17299-3:2014 - *Textiles: Determination of deodorant property*, especificamente à parte 3 da norma, recorrendo à técnica de cromatografia gasosa (GC - *Gas Chromatography*), com deteção por ionização de chama (FID - *Flame Ionization Detection*), GC-FID. O procedimento experimental encontra-se descrito no Anexo A.

As amostras têxteis, preparadas conforme descrito pela norma, possuíam dimensões de 7x7 cm². Previamente a cada ensaio de avaliação, as amostras foram colocadas na estufa, FED 53 da *Binder*, a 40 °C durante 2 h, sendo posteriormente condicionadas num exsiccador até a sua utilização, no sentido de manter as mesmas condições de humidade durante a análise experimental.

Os compostos odoríferos testados são referenciados como representativos para determinar as propriedades desodorantes de matrizes têxteis, relativamente aos odores humanos. Estes marcadores são produzidos artificialmente com odores semelhantes ao odor a suor, como o ácido isovalérico (IVA), e o 2-nonenal. Além destes, foram estudados marcadores odoríferos externos, não referidos na norma, correspondentes a odores libertados em diferentes espaços e/ou situações do dia a dia como o nonanal, relacionado com o odor a fritos, e o guaiacol, presente no fumo do tabaco.

O efeito desodorante é avaliado pela taxa de redução de odor, ORR, a qual é dada pela equação 2.

$$ORR (\%) = \frac{S_b - S_m}{S_b} \times 100 \quad (2)$$

Onde S_b e S_m correspondem à média das áreas dos picos do composto odorífero testado sem a matriz têxtil e com a amostra têxtil, respetivamente. Na norma é também estabelecido o critério de percentagem mínima de redução para têxteis desodorantes de acordo com o composto odorífero em causa^[41]. Os valores relativos à ORR referentes ao IVA e ao 2-nonenal, encontram-se na Tabela 6. Para os marcadores que não estão estipulados na norma, a avaliação das suas capacidades desodorantes é feita por comparação entre amostras.

Tabela 6 - Critério de percentagem mínima de redução de têxteis desodorantes, consoante o composto odorífero testado^[41]

Composto odorífero	Taxa de redução de odor, ORR (%)
IVA	85
2- Nonenal	75

3.3.3 Propriedades Antioxidantes

A avaliação das propriedades antioxidantes dos têxteis funcionalizados foi determinada por análise espectrofotométrica da atividade oxidante do radical catiónico 2,2'-azinobis (3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfónico), $ABTS^{\cdot+}$. Assim, a adição de substâncias com poder antioxidante ao $ABTS^{\cdot+}$ (isto é, compostos doadores de hidrogénio, como por exemplo compostos fenólicos) provocam uma alteração estrutural que se traduz na descoloração e perda da capacidade de absorver no comprimento de onda máximo (734 nm). Deste modo, a extensão da descoloração, como percentagem de inibição do $ABTS^{\cdot+}$, é determinada em função da concentração e do tempo^[42].

O radical ABTS foi produzido pela reação em solução aquosa entre o ABTS e o persulfato de potássio, incubados no escuro à temperatura ambiente por 16 h. Antes de utilizar a solução de $ABTS^{\cdot+}$, esta foi diluída com tampão fosfato (0,1 M e pH = 7,4) de modo atingir uma absorvância próxima de 0,700 a 734 nm. Com a solução de $ABTS^{\cdot+}$ diluída em tampão fosfato, adicionaram-se 5 mL de solução a 0,125 g de amostra têxtil. Após 30 minutos, determinou-se a capacidade de eliminação do radical ABTS, segundo a equação 3.

$$\% \text{ Inibição} = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} \quad (3)$$

Sendo $A_{inicial}$ a absorvância da concentração inicial de radical ABTS e A_{final} a absorvância da concentração excedente na presença do ingrediente funcional.

Tingimento Têxtil em Banho de Agitação Termostático

Testou-se também, no âmbito das propriedades antioxidantes, o tingimento a partir de duas matérias-primas de origem natural (tomilho e quebracho) com o intuito de testar a aplicação da **fração A** como auxiliar no tingimento para afinidade tintorial e solidez à luz. Efetuou-se o tingimento num banho termostático com agitação (100 rpm), Scansci BS-11 conforme descrito na matriz de ensaios no Anexo E, segundo as seguintes abordagens:

- Abordagem 1: substrato têxtil sem funcionalização imersas no corante;
- Abordagem 2: substrato têxtil funcionalizado com **fração A desnaturada** imersas no corante;
- Abordagem 3: substrato têxtil sem funcionalização e imersas no corante com **fração A** dissolvida no mesmo.

As condições de tingimento encontram-se descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições do tingimento no banho termostático

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão de banho	Corante natural	Concentração de corante natural (g.L ⁻¹)	Concentração de fração A do SL (g.L ⁻¹)
40	2	1 g têxtil/20 mL solução	Tomilho	50	50
			Quebracho		

Os banhos de tingimento preparados com tomilho e quebracho implicaram a pesagem das suas respectivas massas, segundo a concentração tabelada acima. Seguidamente, procedeu-se à adição de água fervida, deixando a infusão reagir durante 15 min e posteriormente repousarem até 40 °C com o respetivo corante. Terminada esta etapa, a solução foi filtrada e adicionada a cada copo.

A velocidade de agitação do banho foi fixada em 100 rpm. Após o tingimento, as amostras foram cortadas em metades iguais, sendo que umas foram enxaguadas com água e deixadas secar à temperatura ambiente, enquanto que as restantes prosseguiram para lavagem de processo, utilizando um detergente da indústria têxtil, a uma concentração de 1 mL L⁻¹. As condições de lavagem no banho termostático foram as mesmas que as mencionadas na Tabela 7.

Análise Colorimétrica

A avaliação das variáveis de resposta da cor foi realizada por colorimetria no espectrofotómetro *Spectraflash SF450* da *Datacolor International* existente na Unidade Tecnológica de Tinturaria, Estamparia e Acabamentos do CITEVE. A partir desta técnica mediuse as coordenadas de cor a^* e b^* , a luminosidade (L^*) e a percentagem de refletância mínima (%R) necessária para o cálculo da força colorística da amostra, conforme descrito no Anexo D. Ainda com base nas coordenadas de cor, a diferença de cor, ΔE , foi determinada, através da equação (11) presente no Anexo D. As medições foram efetuadas no têxtil sem tingimento, após tingimento, após lavagem de processo e após exposição solar. Para cada amostra foram feitas três medições para garantir uma maior representatividade e precisão dos resultados.

3.3.4 Medição do Grau de Branco

Estes ensaios tiveram como objetivo comparar o grau de branco dos tecidos antes e após a funcionalização dos substratos têxteis com os ingredientes funcionais e quando sujeito a ciclos de lavagem. As medições do grau de branco (brancura de *Berger*) das amostras têxteis foram realizadas no espectrofotómetro *Spectraflash SF450* da *Datacolor International* existente na Unidade Tecnológica de Tinturaria, Estamparia e Acabamentos do CITEVE. Fizeram-se 3 leituras de grau de branco em diferentes pontos da amostra, a partir das quais se determinou um valor médio.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir das várias metodologias utilizadas com a finalidade de analisar as propriedades funcionais acrescentadas aos têxteis a partir da ancoragem de ingredientes de base proteica provenientes do SL.

4.1 Caracterização dos Substratos Têxteis Não Funcionalizados

- Propriedades Anti-estáticas

Procedeu-se à leitura dos valores da resistência superficial nas duas faces de cada amostra, com o objetivo de perceber se estas eram influenciadas por alguma diferença existente ao nível da textura do substrato que pudesse comprometer o seu desempenho. Os resultados obtidos encontram-se representados na Figura 2.

Os resultados referentes à frente e verso da amostra registaram valores de resistência superficial numa ordem de grandeza compreendida entre os 10^{10} e os 10^{11} Ω , para as três referências. Como é possível observar, não se verificaram diferenças significativas nos valores da resistência superficial relativos às duas faces da amostra, pelo que os têxteis apresentam uma textura uniforme em ambos os lados. Tendo em conta o limite estabelecido, assente no *know-how* desenvolvido em trabalhos anteriores, um têxtil tem potencial para ser considerado anti-estático quando o seu valor de resistência superficial se encontra abaixo dos $2,5 \times 10^9$ Ω . Pela observação da Figura 2, os resultados de análise do comportamento anti-estático indicam que, nenhum dos substratos têxteis cumpre com este requisito, sendo passíveis de serem melhorados.

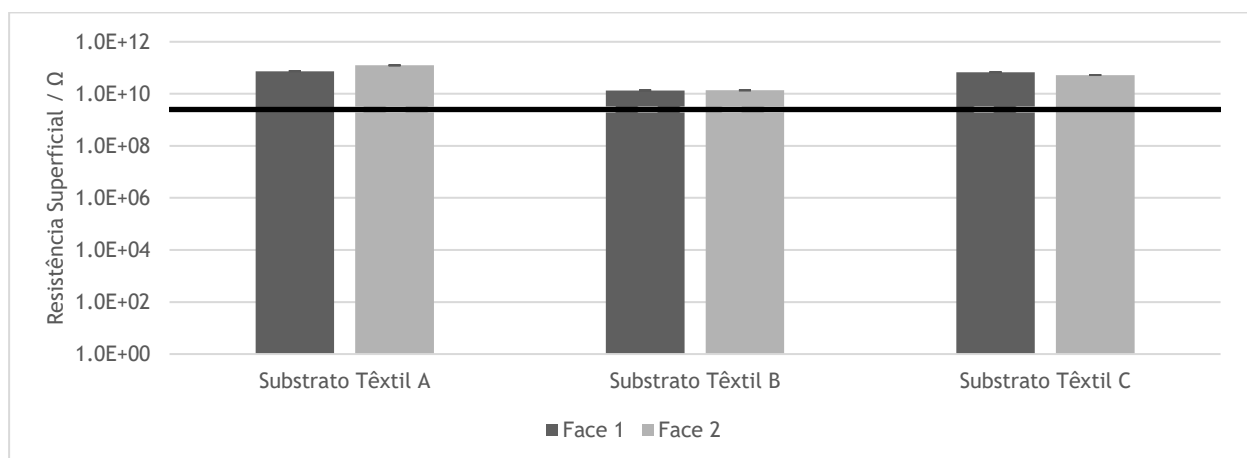


Figura 2 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para os substratos têxteis em estudo.

- Propriedades Desodorantes

Com o intuito de avaliar a influência da composição e estrutura têxtil na capacidade de retenção de odores e, assim, proceder à seleção do substrato têxtil com maior potencial de ser melhorado, foram realizados ensaios com as três referências na presença dos marcadores odoríferos em estudo. Como tal, foram obtidas as áreas dos picos cromatográficos de cada marcador, sem e com matriz têxtil (Anexo B), e determinadas as percentagens de redução dos mesmos para cada substrato têxtil segundo o procedimento experimental descrito no subcapítulo 3.3.2. A Figura 3 refere-se à percentagem de redução de odor, ORR, com as respetivas incertezas associadas a cada referência **A**, **B** e **C** na presença do IVA, 2-nonenal, guaiacol e nonanal. De acordo com os resultados obtidos, pode-se verificar que o **substrato A** é o que apresenta uma menor ORR para os quatro marcadores odoríferos. De acordo com o critério da norma, para uma matriz têxtil possuir propriedades desodorantes, a percentagem mínima de redução do IVA e do 2-nonenal tem de ser superior a 85 e 75 %, respetivamente. Assim sendo, os **substratos B e C** cumprem com este requisito, apresentando uma ORR na ordem dos 91 ± 14 %, pelo que são considerados como desodorantes para estes compostos. No entanto, para o **substrato A** não se verifica este comportamento, estando a ORR abaixo dos limites estipulados pela norma^[41]. Relativamente aos restantes dois marcadores, guaiacol e nonanal, não existe nenhum critério para aferir quanto à sua capacidade desodorante, uma vez que não se encontram discriminados na norma em estudo. Todavia, é visível que os **substratos B e C** possuem elevadas percentagens de redução, sendo que para o guaiacol se obteve 95 ± 10 % e 88 ± 10 % e, para o nonanal 88 ± 6 % e 86 ± 6 %, respetivamente. Quanto ao **substrato A** registou-se uma ORR relativamente elevada para o guaiacol, no entanto para o nonanal o seu valor foi bastante reduzido. Avaliados os valores obtidos de ORR, conclui-se que o **substrato A** é o que apresenta maior potencial de melhoria, face aos restantes substratos avaliados.

A redução do composto odorífero pela matriz têxtil poderá ocorrer por um processo de adsorção física, no qual as moléculas na fase gasosa aderem à superfície sólida, por meio de forças intermoleculares como as de *van der Waals* e as forças eletrostáticas^[43]. As forças de *van der Waals* incluem as forças entre dipolos permanentes (interação de *Keesom*), entre dipolo permanente - dipolo induzido (interação de *Debye*) e, ainda entre dipolo instantâneo - dipolo induzido (forças de *London*)^[44].

O IVA possui na sua constituição um grupo carboxílico que lhe confere uma elevada reatividade. Como tal, a partir do grupo hidroxilo, este consegue estabelecer pontes de hidrogénio e, ainda interações entre dipolos permanentes através do grupo carbonilo, consoante o tipo de fibra com que estabelece a ligação. Atendendo ao **substrato A**, contendo CO e PES na sua composição, este possui a menor ORR do IVA, referente a 52 ± 9 %. O CO é essencialmente constituído por celulose, a qual contém na sua estrutura grupos hidroxilo, capazes de estabelecer tanto pontes de hidrogénio como forças de *van der Waals* com o IVA^[45].

As fibras de PES consistem, maioritariamente em cadeias de tereftalato de polietileno, nas quais as interações π e dipolos permanentes dominam as forças intermoleculares^[46]. Nestas condições, os dois tipos de interações, nomeadamente as pontes de hidrogénio e dipolos permanentes competem uma com a outra, minorando a possibilidade de estabelecer as primeiras (por parte do CO), com o IVA, o que provoca uma diminuição da redução deste marcador.

O 2-nonenal é um aldeído insaturado constituído por uma longa cadeia carbonada. A sua ligação dupla permite-lhe estabelecer interações π , ou do tipo dipolo permanente, conferida pelo o átomo de oxigénio. Para este marcador, o **substrato A** registou uma ORR relativamente baixa, de 33 ± 13 %. A presença do CO poderá estar na base deste comportamento, uma vez que este impede que o PES consiga estabelecer interações π e dipolos permanentes com o 2-nonenal, prejudicando a adsorção deste pelo substrato têxtil.

No que diz respeito ao guaiacol, este composto orgânico possui um anel aromático na sua constituição que poderá justificar a elevada afinidade para os três substratos têxteis, sendo este altamente reduzido. Por ser um composto fenólico, com um grupo metoxilo na posição *orto*, permite que consiga interagir com as moléculas circundantes através de pontos de hidrogénio, interações do tipo dipolos permanentes e, ainda interações π . O guaiacol interage facilmente com o PES através do dipolo permanente do oxigénio e das interações π promovidas pelo anel de benzeno. Assim, o **substrato A** exibe uma ORR relativamente alta, de 81 ± 3 % e, portanto, a elevada afinidade destas duas fibras, por diferentes interações, é confirmada.

O nonanal, tal como o 2-nonenal, pertence à classe dos aldeídos, mas ao invés deste não possui uma ligação dupla. No entanto, o seu comportamento, em termos de interação com o substrato, é idêntico ao 2-nonenal, por estabelecer interações do tipo dipolos permanentes. Neste caso, a ORR obtida para a referência A foi bastante reduzida, cerca de 20 ± 11 %, evidenciado que a junção do CO com o PES prejudica a redução deste marcador. Este resultado não vai de encontro ao esperado, na medida em que o PES tem grande afinidade para o nonanal por conseguir estabelecer interações do tipo dipolos permanentes. Portanto, em certa parte o CO poderá estar a dificultar as interações por parte do PES, gerando uma redução do composto.

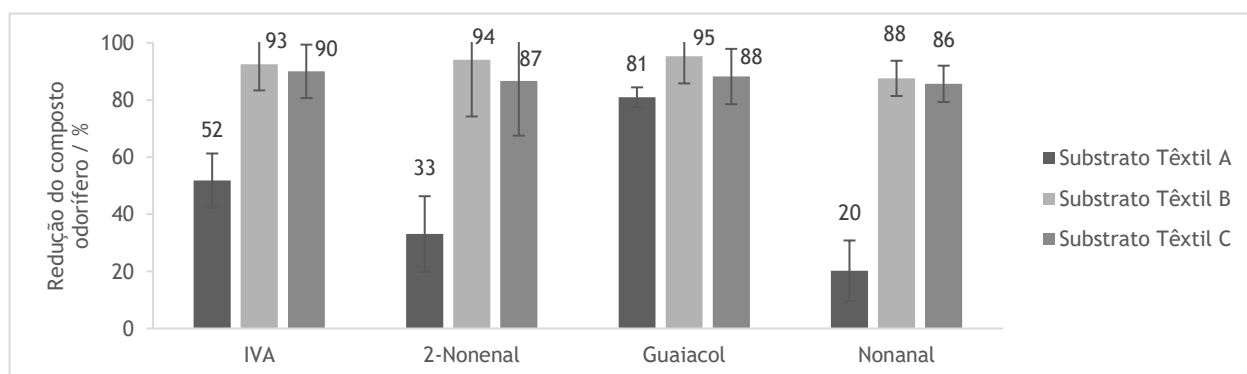


Figura 3 - Capacidade de redução dos compostos odoríferos em estudo pelos substratos A, B e C.

- Propriedades Antioxidantes

Para a quantificação da percentagem de redução do radical ABTS admitida por cada substrato têxtil, foram lidas as absorvâncias pelo método ABTS, procedendo-se a uma análise comparativa entre os valores obtidos para cada referência A, B e C. Analisando a Figura 4, observa-se que todas as referências apresentam uma percentagem de inibição do radical ABTS bastante próxima entre si, ainda que os seus valores admitidos não sejam elevados, na ordem dos 40 ± 2 %. A celulose presente na fibra de CO possui grupos hidroxilo capazes de ceder prótons. Por outro lado, os anéis aromáticos constituintes da estrutura do PES, também possibilitam a cedências dos mesmos, permitindo a redução das substâncias oxidadas. No entanto, estes não são tão eficientes como os agentes antioxidantes no que diz respeito a este ponto. Logo, conclui-se que as três referências são passíveis de ser melhoradas.

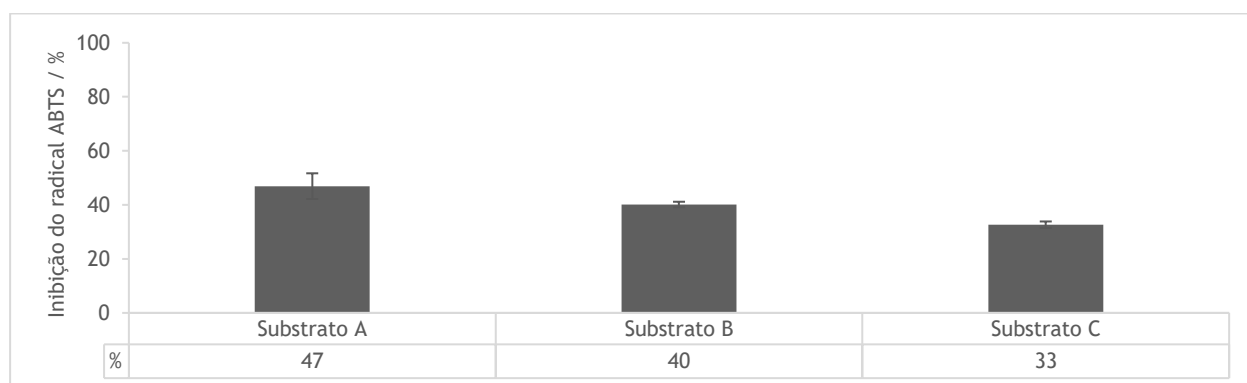


Figura 4 - Valores da percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo e respetivo erro associado.

4.2 Caracterização dos Substratos Têxteis Funcionalizados

4.2.1 *Screening* dos Ingredientes Funcionais

- Propriedades Anti-estáticas

Após a avaliação da resistência superficial das três referências têxteis controlo, procedeu-se à análise dos têxteis funcionalizadas com as sete frações e sub-frações proteicas provenientes do SL, de modo a averiguar o ingrediente funcional com maior potencial de melhoria da propriedade em estudo. A medição foi efetuada nas duas faces, considerando-se a média das mesmas.

Na Figura 5 encontram-se os resultados obtidos da resistência superficial para os substratos têxteis, funcionalizados com os ingredientes funcionais denominados de A a G. Os substratos têxteis funcionalizados com a **sub-fração D** sofreram um decréscimo numa ordem de grandeza de $10^3 \Omega$ para as três referências. É notória a eficácia promovida por esta sub-fração, permitindo que o parâmetro estudado ficasse abaixo do limite estipulado.

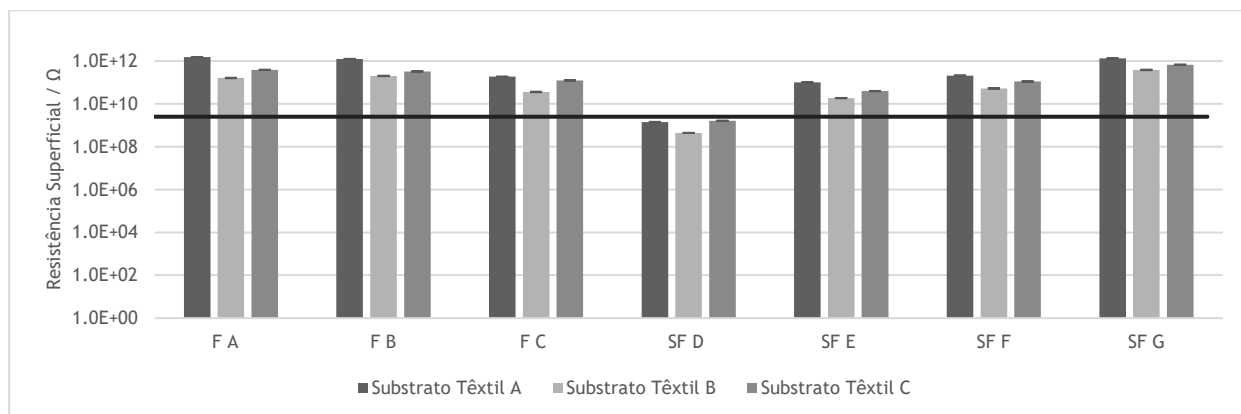


Figura 5 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para os substratos têxteis funcionalizados com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G.

- Propriedades Desodorantes

Como se verificou anteriormente, o substrato A apresenta um maior potencial de melhoria para esta funcionalidade. Como tal, procedeu-se ao estudo do desempenho das várias frações e sub-frações na capacidade de redução do IVA, tendo sido este o marcador escolhido para efeitos de análise. Na Figura 6 encontram-se os resultados obtidos, onde é possível verificar que a **fração A** promove um maior desempenho na redução do IVA, resultando num aumento de 42 % face à referência A sem funcionalização. A **fração B** e a **sub-fração F**, seguem a A, com um incremento da ORR de cerca de 31 %. As restantes **sub-frações D, E e G** proporcionaram um aumento, cerca de 17 %, enquanto que a **fração C** provocou uma diminuição menor, de 7%.

As proteínas possuem na sua constituição grupos amina e grupos carboxilo, capazes de estabelecer interações entre dipolos permanentes e pontes de hidrogénio com o IVA, pelo que tornam o substrato mais reativo e capaz de reduzir este marcador. Quanto maior o número de proteínas presentes na fração, maior o número de ligações no têxtil que estão disponíveis para se ligarem ao IVA que, conseqüentemente, irá assegurar uma maior redução deste.

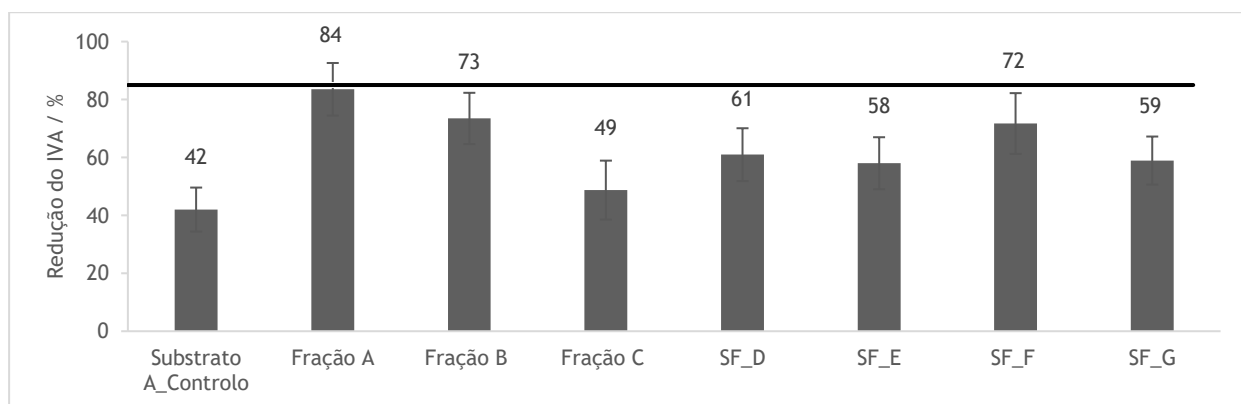


Figura 6 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G, e respetivo erro associado.

- Propriedades Antioxidantes

Tal como concluído anteriormente, as referências em estudo apresentam um elevado potencial de melhoria em termos de atividade antioxidante, pelo que se procedeu ao *screening* dos ingredientes funcionais de base proteica, a fim de verificar a sua ação na inibição do radical ABTS. Na Figura 7 encontram-se os valores obtidos da percentagem da inibição do radical ABTS para as referências A, B e C funcionalizadas com as frações e sub-frações proteicas.

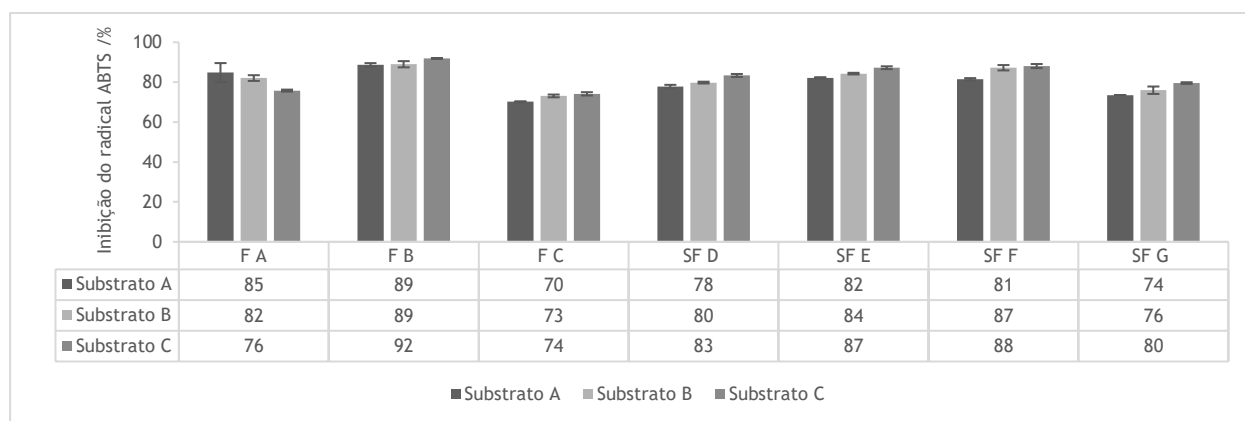


Figura 7 - Percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo funcionalizados com as frações A, B e C e sub-frações D, E, F e G, e respetivo erro associado.

Como é possível observar, todos os ingredientes promovem um aumento significativo da atividade antioxidante relativamente ao substrato de referência. É de relembrar que se obteve uma percentagem da inibição do radical ABTS de 47 ± 5 %, de 40 ± 1 % e de 33 ± 1 % para as referências A, B e C na sua forma original, respetivamente.

Relativamente ao **substrato A**, verifica-se que a **fração B** é a que promove um maior desempenho antioxidante, com um incremento de 42 %. Segue-se a **fração A** com um aumento de 38 %. De seguida, tem-se as **sub-frações D, E e F**, as quais promovem um acréscimo de aproximadamente 33 %. A **fração C** e a **sub-fração G**, proporcionam um aumento menor, por volta dos 23 % e 27 %, respetivamente.

No que diz respeito ao **substrato B**, a **fração B** é a que promove, tal como no **substrato A**, um maior comportamento antioxidante ao têxtil, registando-se um aumento de 49 %. Em seguida segue-se a **sub-fração F** que favorece um acréscimo de 47 %. A **fração A** e a **sub-fração E** prosseguem com um aumento de aproximadamente 43 %. Por último, tem-se a **fração C** e as **sub-frações D e G**, as quais originaram um incremento menor, cerca de 33 %, 40 % e 36 %, cada uma.

Por último, o **substrato C** funcionalizado com os ingredientes funcionais proteicos obteve valores de percentagem de inibição do radical ABTS superiores face aos restantes. Conforme as referências anteriores, a **fração B** promoveu um maior desempenho, com um aumento de 59 %.

Posteriormente, surgem as **sub-frações E e F**, que registaram um aumento próximo de 55 %. As **sub-frações D e G** seguem-se, favorecendo um aumento de 50 % e 47 %, respetivamente. As restantes **frações A e C**, proporcionaram um aumento menor, por volta dos 42 %.

A sequência de aminoácidos presente na estrutura proteica correspondente a cada fração confere potencial para atividade antioxidante, conforme demonstrado. Os aminoácidos doadores de eletrões e/ou prótons bem como os que contém grupos tiol, como por exemplo a β -Lg, apresentam uma elevada capacidade de redução de espécies reativas^[47].

Concluindo, dos ingredientes de base proteica analisados avançou-se com a **fração A** para a etapa seguinte, não só pelo seu elevado desempenho na promoção de propriedades antioxidantes, mas também pela relação custo-benefício que apresenta.

4.2.2 Ancoragem dos Ingredientes Funcionais

-Propriedades Anti-estáticas

Determinada a fração proteica com melhor desempenho, prosseguiu-se com a etapa de ancoragem do ingrediente funcional, através da adição do agente de ligação AL1. Assim, foi avaliada a eficácia do acabamento aplicado com a ancoragem da **sub-fração D** ao **substrato têxtil A**, após 1 e 3 ciclos de lavagem. A Figura 8 representa os resultados da resistência superficial obtida para o **substrato A** (controlo, sujeito às mesmas condições de tratamento, mas sem adição do ingrediente funcional e do agente de ligação), para as amostras têxteis funcionalizadas com a **sub-fração D** e o AL1 (para 0, 1 e 3 ciclos de lavagem) e, por último os brancos impregnados apenas com o ligante, igualmente submetidos ao mesmo número de lavagens.

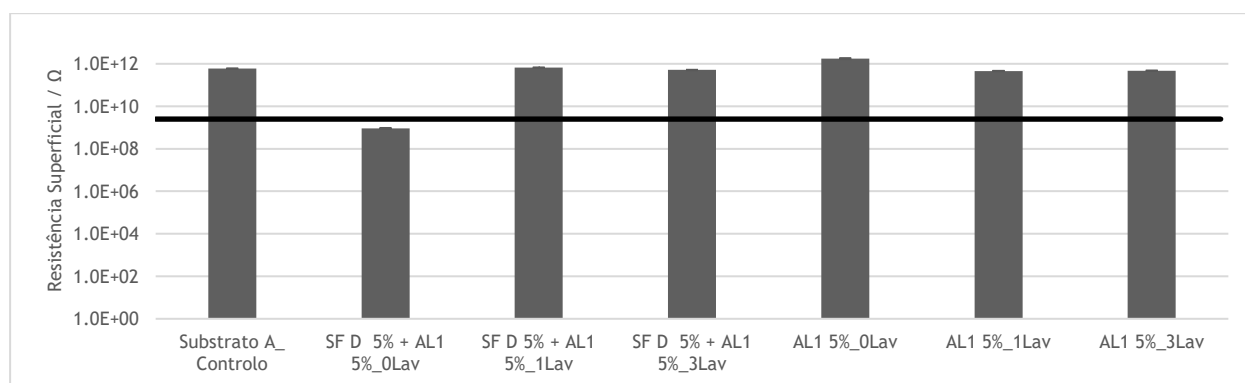


Figura 8 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para o substrato A funcionalizado com a sub-fração D ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, para 0, 1 e 3 ciclos de lavagem.

O valor de resistência superficial admitida pela amostra funcionalizada com a **sub-fração D** e o AL1 iguala aproximadamente ao do controlo após 1 lavagem, pelo que não se verifica solidez à lavagem do acabamento. Por outro lado, efetuou-se a medição da referência têxtil

impregnada unicamente com o AL1, no sentido de avaliar a sua capacidade enquanto condutor de corrente elétrica. Como se pode observar, o valor de resistência superficial da amostra branco é semelhante ao da amostra controlo, pelo que estes resultados comprovam que o AL1 não é uma interferência à funcionalidade em estudo e à técnica de caracterização.

Pelo método do *Acid Orange*, o qual permite detetar a presença de grupos amina das proteínas nos tecidos, foi possível aferir quanto ao grau de ancoragem das frações proteicas na referência têxtil, através do cálculo do Δ Abs. Este valor é dado pela diferença das absorvâncias da amostra branco e da amostra funcionalizada com as respetivas frações, em que quanto maior esse valor, maior o grau de ancoragem do ingrediente no têxtil. Os resultados obtidos na Figura 9 corroboram o que foi concluído anteriormente, na medida em que ao final de 1 ciclo de lavagem assiste-se a uma descida abrupta do valor do Δ Abs, revelando que a **sub-fração D** foi consideravelmente removida. Tal como esperado, este comportamento mantém-se após 3 ciclos de lavagem, pelo que o AL1 não promoveu a ancoragem permanente da **sub-fração D** ao **substrato têxtil A**, não conferindo solidez à lavagem do acabamento aplicado. Note-se que, os Δ Abs negativos para o terceiro ciclo estão dentro do erro admitido pelo método, pelo que se considerou a parte negativa do eixo vertical.

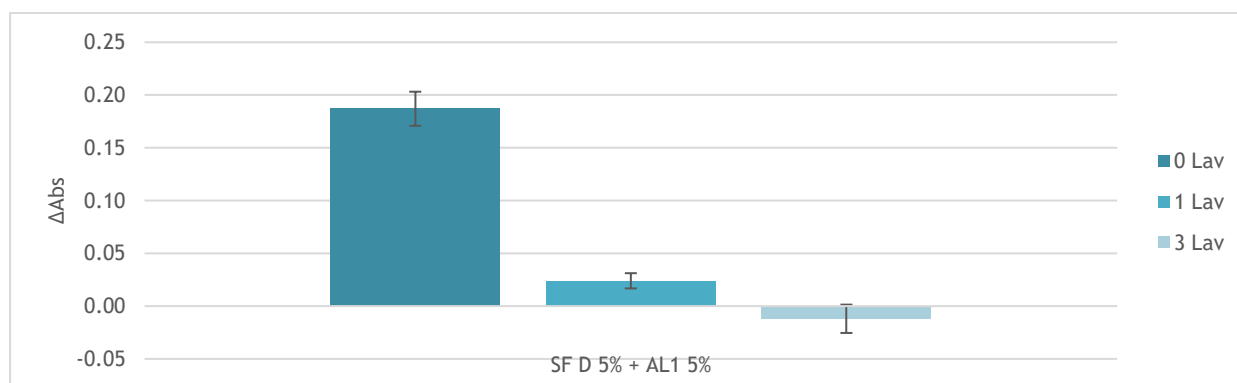


Figura 9 - Diferenças de absorvâncias para a sub-fração D ancorada com AL1, após 0, 1 e 3 ciclos de lavagem.

No sentido de otimizar a ancoragem efetiva da **sub-fração D** à **referência têxtil A** adotou-se uma nova abordagem assente na formação de micropartículas, segundo três preparações, tal como explicitado no subcapítulo 3.3.1. O enfoque das diferentes preparações passou por obter micropartículas de elevada robustez que possam encapsular o ingrediente funcional em questão e, assim, prolongar quer a sua eficácia enquanto agente anti-estático, quer a sua durabilidade com as lavagens.

A partir da técnica DLS, obteve-se três parâmetros importantes, entre os quais o diâmetro médio das partículas, \bar{d} , o índice de polidispersão, Pdl e o potencial zeta, ζ . O índice de polidispersão avalia o grau de homogeneidade relativa à distribuição de tamanhos de um dado sistema. Quanto mais baixo for este valor ($<0,3$), mais homogénea é a solução, indicando a presença de uma população monodispersa^[48]. O potencial zeta é uma medida da estabilidade

das micropartículas dispersas numa solução, dado que quanto maior o seu valor em módulo (30 mV), mais intensas são as repulsões eletrostáticas entre elas e, portanto menos tendência têm em agregar-se^[39]. Na Tabela 8 estão representados os resultados obtidos na análise feita para as diferentes preparações.

Tabela 8 - Resultados DLS das respetivas preparações 1, 2 e 3

Micropartículas	\bar{d} (nm)	Pdl	ζ (mV)
Preparação 1	153,8	0,162	-22,5
Preparação 2	188,3	0,167	-16,6
Preparação 3	1656,3	0,142	12,5

No sentido de aferir quanto ao grau de captação da **sub-fração D** pelas micropartículas, efetuou-se primeiramente as preparações 1 e 2. Os resultados obtidos para as preparações mencionadas não revelaram alterações consideráveis nos parâmetros acima tabelados. Os reduzidos valores de Pdl refletem a homogeneidade da solução pelo que estamos perante uma distribuição de tamanhos monodispersa. Todas as partículas presentes na mistura da preparação 1 e 2 apresentam um valor negativo e semelhantes entre si. Logo, concluiu-se que, a morfologia das micropartículas após a adição da **sub-fração D** se manteve praticamente inalterada.

Dado que não se verificou diferenças nos três parâmetros obtidos apenas com a adição da **sub-fração D**, adotou-se a terceira preparação, a qual difere da segunda face à adição do auxiliar. Assim, verifica-se um aumento de aproximadamente 88 % do diâmetro médio das partículas ainda que o Pdl sofreu um decréscimo de apenas 18 %. Este aumento deve-se ao tamanho do auxiliar, que ao ligar-se à superfície da micropartícula contribui para um aumento do raio desta. Assim, a adição de auxiliar não interfere com a homogeneidade do tamanho médio das partículas. O aumento do potencial zeta foi cerca de 29 mV relativamente à preparação 2, o qual é justificado pela carga elétrica positiva do auxiliar.

Os valores obtidos para o potencial zeta para as diferentes preparações são indicativos que a solução apresenta baixa estabilidade, isto é, tem tendência a agregar-se com o tempo resultando na formação de precipitados. Este comportamento é indicativo de que as soluções devem ser impregnadas o mais rapidamente possível após a sua produção, a fim de evitar a precipitação das mesmas que possa comprometer a sua aplicação futura.

É importante referir que a técnica de DLS não permite concluir quanto ao material contido no interior da micropartícula, apenas deduzir se efetivamente ocorre formação de micropartículas. Assim, avaliada a sua morfologia e estabilidade dispersas na solução, efetuou-se a medição da resistência superficial, a fim de perceber se a metodologia adotada resultou numa melhoria da ancoragem do ingrediente funcional aquando da lavagem. A Figura 10 ilustra a resistência superficial referente ao controlo (**substrato A**), à **sub-fração D** ancorada com o ligante AL1 e, por último as micropartículas produzidas segundo a preparação 2 e 3, após 1 ciclo de lavagem.

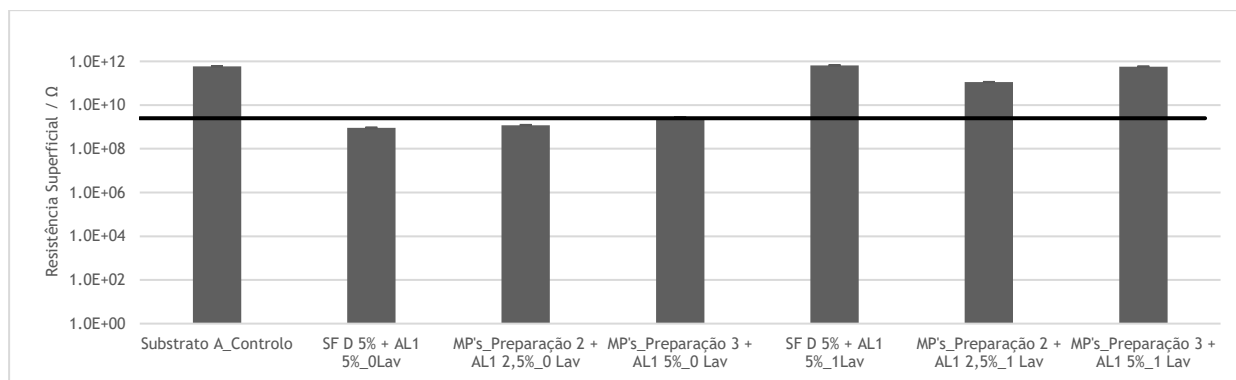


Figura 10 - Representação gráfica da resistência superficial elétrica obtida para o substrato A funcionalizado com a sub-fração D e as micropartículas (MP'S) sintetizadas segundo as preparações 2 e 3 ancoradas com AL1.

Atendendo aos resultados obtidos verifica-se que a formação de micropartículas a partir da preparação 2 e 3 não produziram resultados satisfatórios ao nível da solidez à lavagem. Quando submetidos a 1 ciclo de lavagem, o valor da resistência superficial iguala aproximadamente o do controlo, pelo que se deduz que a **sub-fração D** não terá sido encapsulada de forma eficiente. Uma série de fatores poderão estar na base do comportamento observado. As condições de lavagem reguladas pela norma, como a temperatura, o sistema de rotação e agitação e detergente poderão ter uma ação altamente abrasiva sobre as amostras, levando à remoção precoce do acabamento anti-estático aplicado. Assim, de forma a contrariar este comportamento é possível potenciar vários parâmetros inerentes ao processo de funcionalização química, como a utilização de vários agentes de ligação em simultâneo ou aumentar a concentração de auxiliar.

Um outro fator a ter em consideração é que a **sub-fração D** corresponde à última fração a ser obtida do SL, pelo que a sua composição rica em sais minerais dificulta o processo de encapsulação e de posterior ancoragem no têxtil.

- Propriedades Desodorantes

Concluído no subcapítulo 4.2 que a **fração A** é o ingrediente funcional com melhor capacidade de desempenho para esta propriedade, procedeu-se à impregnação no **substrato A**, no sentido de avaliar a sua eficácia com as lavagens, assim como a solidez do acabamento aplicado. Conforme referido no subcapítulo 3.2.2, a fração A sofreu um processo de desnaturação antes de proceder com a etapa de ancoragem ao substrato têxtil. A etapa de ancoragem compreendeu três preparações, com o objetivo de avaliar a influência do processo de impregnação:

- **Fração A desnaturada** ancorada com agente de ligação AL2 através de impregnação sequencial sem secagem intermédia (SI);

- **Fração A desnaturada** ancorada com agente de ligação AL2 através de impregnação sequencial com SI;
- **Fração A desnaturada** sem adição de agente de ligação.

A impregnação sequencial com secagem intermédia pressupõe a secagem da amostra após a impregnação do agente de ligação, sendo mais tarde impregnado o ingrediente funcional. Esta preparação teve em vista a aproximação ao processo de foulardagem industrial.

Mais uma vez, a partir do método *Acid Orange* foi possível averiguar quanto à ancoragem da **fração A desnaturada** após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem e, assim concluir quanto à solidez do acabamento aplicado. Os valores resultantes da leitura dos Δ Abs referentes às três preparações acima enunciadas encontram-se representados na Figura 11. De forma a efetuar uma análise mais detalhada e comparativa do comportamento obtido, procedeu-se à elaboração do gráfico ilustrado pela Figura 12, na qual foram medidas as absorvâncias das amostras funcionalizadas e da **referência A** sem qualquer funcionalização e impregnada apenas com água. Note-se que, o Δ Abs para as duas primeiras amostras é efetuado pela diferença entre a absorvância registada para o AL2 e a fração proteica, enquanto que para a terceira, é feita pela diferença entre o **substrato A** impregnado com água e a fração proteica.

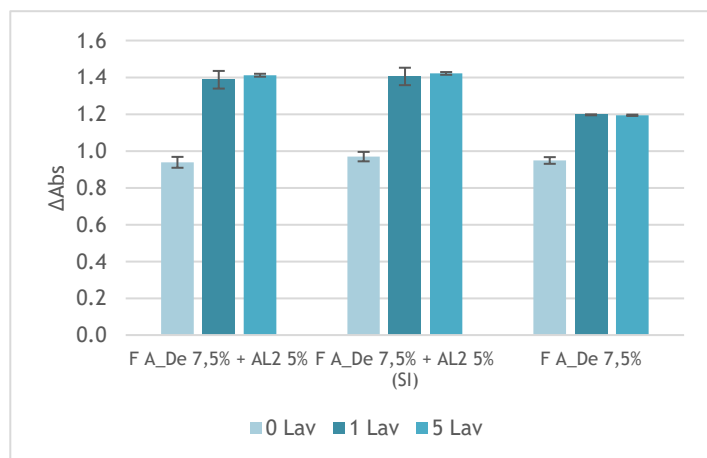


Figura 11 - Diferenças de absorvâncias obtidas para as três preparações, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem.

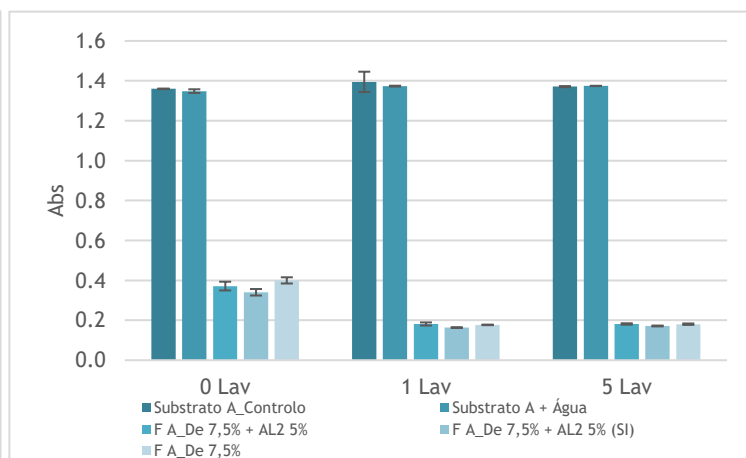


Figura 12 - Absorvâncias obtidas para as três preparações, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem.

Atendendo à Figura 11 é possível observar que existem proteínas da **fração A** impregnadas no **substrato A** numa quantidade considerável para as três preparações. Além disto, estes resultados permitem afirmar que o acabamento possui solidez à lavagem, dado que o Δ Abs se mantém praticamente constante com 1 e 5 ciclos de lavagem. Dessa forma, para a **fração A desnaturada** ancorada com o AL2, segundo impregnação sequencial sem e com secagem intermédia, o Δ Abs permaneceu nos 1,4 aproximadamente, após as lavagens efetuadas. Relativamente, à impregnação apenas com a **fração A desnaturada**, apesar do Δ Abs ser inferior aos restantes dois (cerca de 1,2), esta diferença observada é justificada pelo valor de referência

para o qual o cálculo é efetuado. O valor da absorvância do AL2 é superior ao do **substrato A** impregnado com água, pelo que a diferença obtida será maior para as preparações 1 e 2 face à terceira. A Figura 12 corrobora este comportamento, já que na realidade, a mesma quantidade proteica permaneceu ancorada no tecido para as três amostras em cada ciclo de lavagem.

Ainda da análise destes resultados, torna-se evidente que as amostras funcionalizadas com a **fração proteica A** têm a capacidade de interferir com a absorção do marcador *Acid Orange*, o que explica a diferença entre os valores observados para as amostras com 0 e com 1 lavagem. Um ciclo de lavagem terá a capacidade de remover os interferentes, que podem estar a bloquear o acesso do marcador aos grupos reativos das proteínas. Esta mesma tendência está presente para os outros ciclos de lavagem, com um valor mais baixo, numa clara indicação de que os interferentes saem na primeira lavagem, tornando a proteína desimpedida e livre para estabelecer interações com corante.

A partir da análise efetuada é possível concluir que o processo de impregnação não tem uma influência significativa na ancoragem da proteína ao substrato. Por outro lado, a **fração A desnaturada** sem adição de ligante químico possui, por si só uma elevada capacidade de ancoragem ao têxtil e, ainda solidez à lavagem até 5 ciclos de lavagem com detergente padrão, pelo que adição de AL2 é dispensável quando a proteína está na sua forma desnaturada.

A eficácia do desempenho da propriedade desodorante conferida pela preparação 3 com as lavagens foi também avaliada, segundo a análise cromatográfica. No caso do efeito da lavagem na redução do IVA para o **substrato A** funcionalizado unicamente com a **fração A desnaturada** obtiveram-se os resultados representados na Figura 13. Os valores obtidos revelam que o **substrato A** funcionalizado apenas com a **fração A** não é influenciado pela lavagem, permitindo afirmar que estes mantêm a sua integridade com as lavagens. Apenas com a **fração A desnaturada** consegue-se um bom desempenho na capacidade de redução do IVA, cerca de 78 ± 4 %, ao longo das lavagens.

Tendo em conta o critério da norma ISO 17299 para têxteis com propriedades desodorantes para os marcadores internos^[41], pode dizer-se que a **fração A desnaturada**, não é suficiente para tornar o **substrato A** desodorante em relação ao IVA (85 % de redução). Ainda assim, é visível os valores significativos admitidos, revelando o potencial promovido pela **fração A** para o desempenho desta funcionalidade.

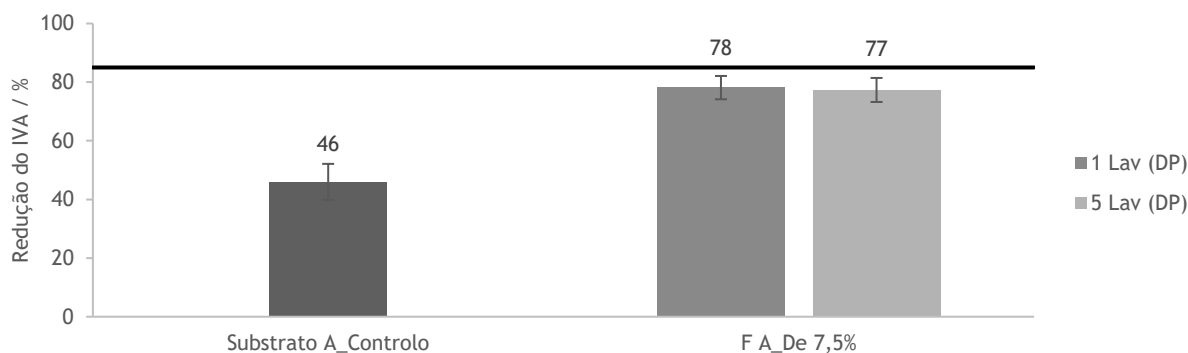


Figura 13 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão.

Uma vez que a **fração A desnaturada** promoveu bons resultados de solidez à lavagem com detergente padrão, procedeu-se à lavagem das amostras com *skip*, com o objetivo de avaliar a durabilidade promovida por esta no decorrer da lavagem doméstica, tendo a vista a sua utilização futura. Na Figura 14 encontram-se representados os valores dos Δ Abs para o **substrato A** funcionalizado com a **fração A desnaturada**, após 1 e 5 ciclos de lavagem (recorrendo a detergente padrão e a *skip*). Pela análise dos resultados obtidos, verifica-se que a **fração A** é praticamente removida ao final do quinto ciclo de lavagem, observando-se uma diminuição de aproximadamente 1 unidade do Δ Abs face à primeira lavagem. Este resultado é indicativo da ação altamente abrasiva (presença de branqueadores e proteases responsáveis pela degradação das proteínas) do detergente *skip* sobre as amostras, provocando a remoção quase total do ingrediente proteico.

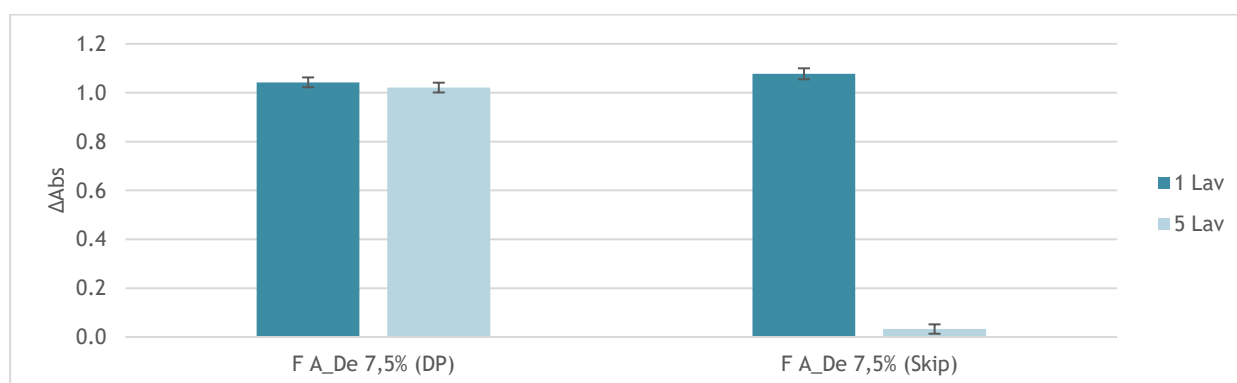


Figura 14 - Diferenças de absorvâncias obtidas para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*.

Uma vez que a **fração A desnaturada** não revelou bons resultados de solidez à lavagem sob utilização de *skip* durante os ciclos de lavagem, retornou-se à abordagem do agente de ligação químico, AL1. Apesar das limitações ambientais apresentadas por ele, a sua eficácia no processo de ancoragem de compostos funcionais ao substrato têxtil é reconhecida na indústria têxtil^[49].

A Figura 15 expõe os resultados produzidos para o **substrato A** funcionalizado quimicamente com o AL1 e a **fração A desnaturada**. Tal como no caso anterior, aquando a lavagem com detergente padrão a proteína permanece retida na matriz têxtil na presença de AL1. O mesmo se observa para a lavagem com *skip*, no qual o Δ Abs se manteve constante. Dessa forma, o AL1 promove uma maior ancoragem da fração A ao substrato têxtil A ao introduzir um grupo carbonilo, suscetível a reações com os grupos nucleofílicos da proteína.

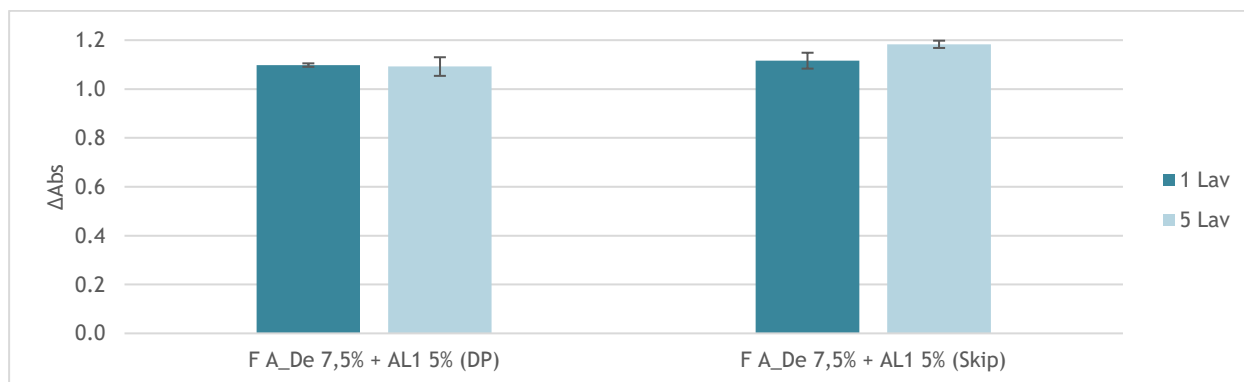


Figura 15 - Diferenças de absorvâncias obtidas para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*.

A eficácia do desempenho da propriedade desodorante conferida pela **fração A desnaturada** com o AL1 foi avaliada, segundo a análise cromatográfica representada na Figura 16. Os valores obtidos revelam que o **substrato A** funcionalizado mantém a sua integridade com as lavagens, registando-se um aumento significativo relativo ao controlo de 37 % e 39 % para 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão, respetivamente, e 32 % e 44 % recorrendo ao *skip*. Tendo em conta o critério da norma ISO 17299 para têxteis com propriedades desodorantes para os marcadores internos^[41], pode dizer-se que a **fração A desnaturada** ancorada com AL1, tornam o **substrato A** desodorante em relação ao IVA (85 % de redução).

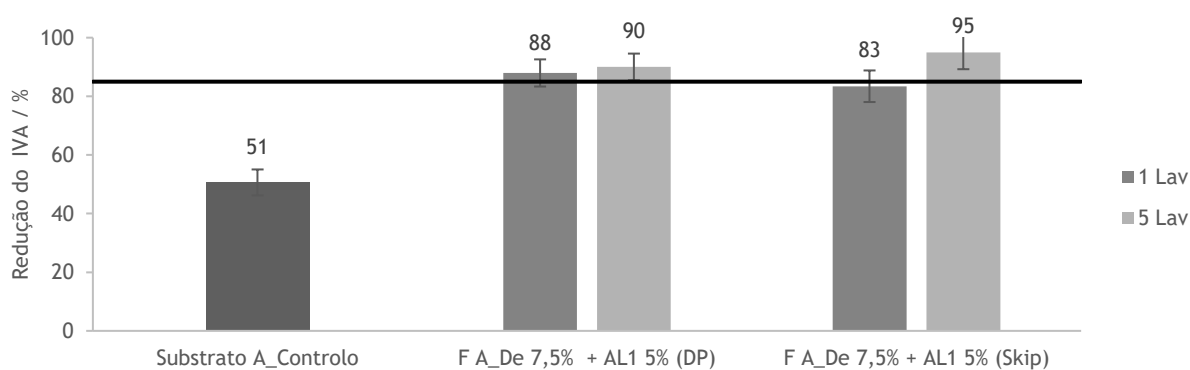


Figura 16 - Capacidade de redução do IVA pelo substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*.

Os resultados obtidos com o detergente padrão vão de encontro ao esperado, pois o tecido impregnado com a **fração A desnaturada**, quer seguido de 1 quer de 5 lavagens tem maior capacidade de redução deste marcador por ação desta fração proteica, mantendo o seu valor de ORR constante.

Relativamente à lavagem com o *skip* as diferenças nas percentagens de redução de odor entre a amostra com 1 e 5 lavagens são significativas, podendo ser justificadas pelos erros associados ao próprio método, dada a elevada sensibilidade inerente ao mesmo. Certos fatores, como a inadequada repetibilidade da injeção da amostra ou até mesmo o ruído existente na coluna também contribuíram para a discrepância de valores. Por outro lado, é notória a interferência provocada pelo *skip*, na medida em que as proteases presentes na sua composição poderão estar a aumentar o grau de desnaturação da **fração A**, promovendo assim uma maior área de contacto entre a proteína e o têxtil. O leite e determinados produtos láteos apresentam uma elevada eficácia na adsorção de odores, devido à grande área superficial promovida pela forte camada adsorvente de proteínas e lípidos^[50].

Por outro lado, efetuou-se a medição do grau do branco de modo a analisar se a aplicação da **fração A desnaturada**, juntamente com o agente AL1, interferia com a cor branca do tecido.

O grau de branco foi medido para a **referência A** funcionalizada com a **fração A desnaturada** na presença do AL1 após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem na presença de detergente padrão (DP) e *skip*. Na Tabela 9 estão detalhados os valores obtidos da brancura de *Berger* para a amostra funcionalizada e para o seu respetivo branco.

Tabela 9 - Resultados da brancura de *Berger* obtidos para o substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*

Amostra	Controlo	0 Lav	1 Lav_DP	1 Lav_Skip	5 Lav_DP	5 Lav_Skip
F A_De 7,5 % + AL1 5 %	58,7	36,1	28,9	25,7	23,1	33,1
AL1 5 %	-	57,4	56,2	58,2	58,2	69,2

Pela análise da Tabela 9, verifica-se que todas as amostras referentes ao branco possuem uma brancura de *Berger* semelhante ao longo dos ciclos de lavagem, na presença dos dois detergentes. No entanto, no quinto ciclo com *skip* assiste-se a um acréscimo mais significativo deste parâmetro, motivado pela presença de branqueadores, provocando um branqueamento mais predominante. Relativamente à amostra funcionalizada verifica-se um decréscimo da variável em estudo face ao controlo e ao próprio branco, o que leva a concluir que a **fração A** na presença do AL1 provoca um amarelecimento do tecido. Após 1 lavagem, quer com detergente padrão quer com *skip*, a brancura da amostra decresce permanecendo, posteriormente constante até ao quinto ciclo de lavagem (para o caso do detergente padrão).

Uma vez mais, ao final da quinta lavagem é notório o aumento provocado pelo *skip* no valor do grau de branco, devido à presença de branqueadores óticos na sua composição.

- Propriedades Antioxidantes

Averiguado no subcapítulo 4.2 a potencialidade revelada pela fração A e tendo em conta os resultados satisfatórios obtidos para as propriedades desodorantes recorrendo à funcionalização unicamente com o ingrediente na forma desnaturada, avançou-se com esta para avaliação da sua capacidade antioxidante. Os resultados obtidos referentes à percentagem de inibição do radical ABTS proporcionado pela **fração A desnaturada nas referências têxteis A, B e C** encontram-se detalhados na Figura 17.

A partir dos resultados apresentados observa-se que as percentagens de inibição do radical ABTS se mantêm praticamente constantes entre a primeira e a quinta lavagem (ainda que para o **substrato A e B** se assista a uma diminuição quase residual de 3 % e 4 %, respetivamente). Este comportamento denota que a funcionalidade promovida por este ingrediente funcional permaneceu inalterada. Relembrando que se obteve para o **substrato A** controlo uma percentagem de inibição do radical ABTS de 47 ± 5 % (subcapítulo 4.1), a adição da **fração A** fornece um aumento de cerca de 17 % mesmo após 1 ciclo de lavagem. Para o **substrato C** esse valor permaneceu constante. Relativamente ao **substrato B** observa-se um agravamento da percentagem de inibição do radical ABTS, sendo que se registou uma diminuição de 11 % face à primeira lavagem.

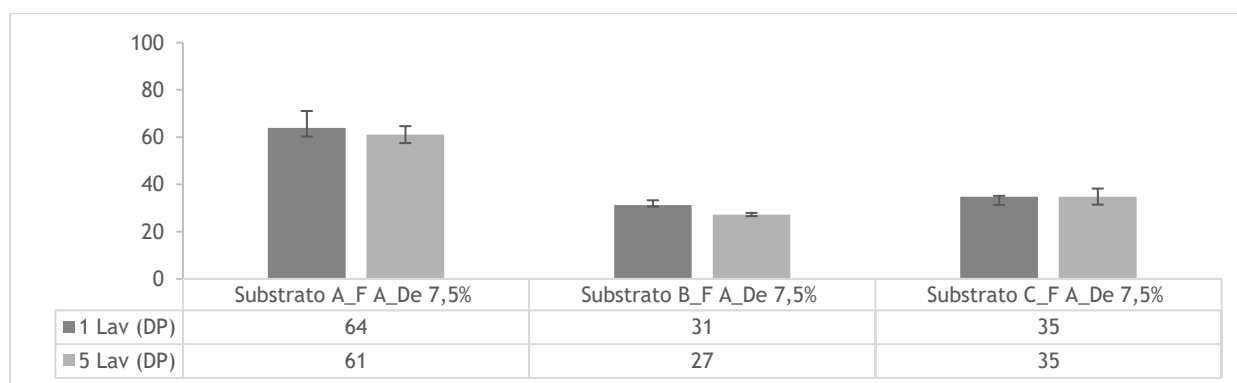


Figura 17 - Percentagem de inibição do radical ABTS dos substratos têxteis em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem.

Procedendo novamente ao método de *Acid Orange*, que permite avaliar a solidez à lavagem conferida pela fração proteica em estudo na presença do detergente padrão e do *skip*, obtiveram-se os resultados representados na Figura 18. Conforme concluído para a propriedade anterior, aquando a lavagem com *skip*, grande parte da fração proteica é removida, sendo que para o **substrato A** a sua remoção é total. No que diz respeito aos restantes substratos, apenas uma parte da fração proteica fica permanentemente retida ao substrato após as 5 lavagens, sendo que o Δ Abs diminui cerca de 0,60 e 0,58 para as **referências A e B**, respetivamente.

Portanto, a **fração A desnaturada** unicamente impregnada no substrato não se consegue ligar permanentemente, sob ação da lavagem com o detergente *skip*.

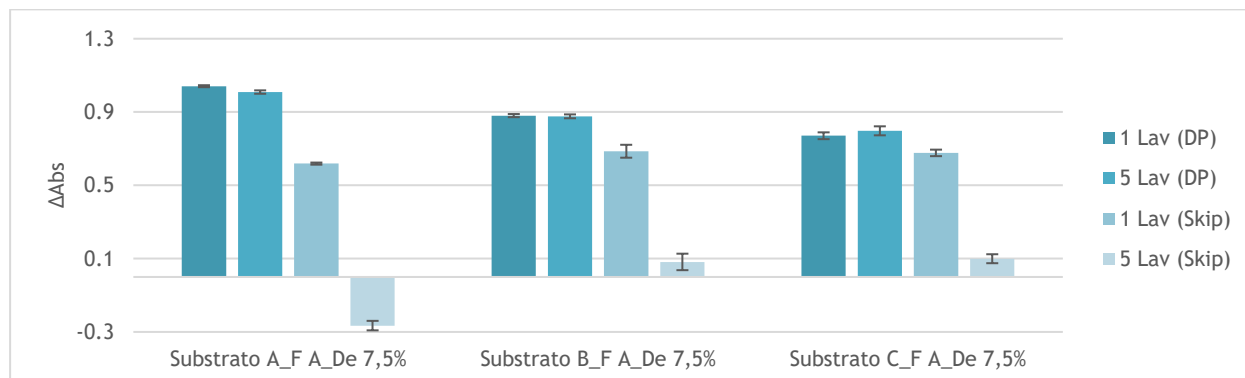


Figura 18 - Diferenças de absorvâncias obtidas para os substratos têxteis em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*.

Tal como as amostras avaliadas nas propriedades desodorantes, também estas, funcionalizadas com a **fração A**, foram submetidas a uma análise do grau de branco. Note-se que a medição da brancura de *Berger* foi apenas realizada nas amostras lavadas com detergente padrão, dado que somente este apresentou resultados dentro do esperado. Na Tabela 10 estão detalhados os valores obtidos da brancura de *Berger* para os **substratos A, B e C** funcionalizados com a **fração A desnaturada**.

Tabela 10 - Resultados da brancura de *Berger* obtidos para os substratos em estudo funcionalizados com a fração A desnaturada, após 0, 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão

Amostra	Controlo	0 Lav	1 Lav_DP	5 Lav_DP
Substrato A_ Fração A desnaturada 7,5 %	58,7	55,9	57,1	59,5
Substrato B_ Fração A desnaturada 7,5 %	58,8	59	64,9	65,6
Substrato C_ Fração A desnaturada 7,5 %	71,6	98,9	70,9	74,6

Atendendo aos resultados ilustrados acima, verifica-se que, após a impregnação do ingrediente funcional, a brancura de *Berger* aumenta cerca de 27 unidades para a **referência C**, enquanto que para as restantes esse valor permanece aproximadamente constante. Dessa forma, conclui-se que a interferência da **fração A** é quase insignificante nos valores finais das referências anteriormente nomeadas, no entanto para a **referência C**, a sua estrutura compacta e pesada promove interações mais intensas com a **fração A**, provocando um branqueamento da mesma.

Após 1 ciclo de lavagem com detergente padrão, observa-se um incremento da brancura de *Berger* na **referência B**, enquanto que o **substrato A** permanece com a mesma coloração. No entanto, a **referência C** registou uma diminuição de cerca de 28 %. Este facto poderá ser justificado pela ocorrência de reações envolvidas entre a **fração A**, a matriz têxtil e o fosfato

presente no detergente padrão utilizado. Na quinta lavagem assiste-se a um ligeiro aumento dos valores.

Tendo-se verificado para as propriedades desodorantes uma ancoragem efetiva da **fração A** ao **substrato A** com adição do AL1, procedeu-se com a avaliação das amostras, neste caso para a capacidade antioxidante, como mostra a Figura 20. Relembrando que se obteve para o **substrato A** controlo uma percentagem de inibição do radical ABTS de $47\pm 5\%$ (subcapítulo 4.1), a adição da **fração A** ancorada com o AL1 fornece um aumento de cerca de 13 % mesmo após 1 ciclo de lavagem. Abordando o desempenho da atividade antioxidante com as lavagens verifica-se que a percentagem de inibição do radical ABTS para o **substrato A** funcionalizado, mantém-se praticamente constante com as lavagens. Por outro lado, é observável que o parâmetro em estudo da amostra funcionalizada é superior ao seu respetivo branco após o primeiro e quinto ciclo de lavagem, o que significa que a **fração A** acrescentou ao tecido atividade funcional. Assim, os resultados obtidos corroboram alguns estudos presentes na literatura, os quais referem que certos componentes do SL possuem atividade antioxidante. Os hidrolisados do soro bem como os péptidos derivados das proteínas constituintes revelam atividade antioxidante significativa. Durante a hidrólise enzimática, a estrutura terciária das proteínas é alterada e os resíduos de aminoácidos mais expostos interagem com espécies de radicais livres. A cisteína, tirosina, triptofano, metionina, fenilalanina, histidina, isoleucina, leucina e prolina são referidos como exemplos de aminoácidos responsáveis pela atividade antioxidante do SL. Para além disso, os mesmos autores referem que a β -LG e α -LA são uma fonte potencial de péptidos com capacidade antioxidante^[51].

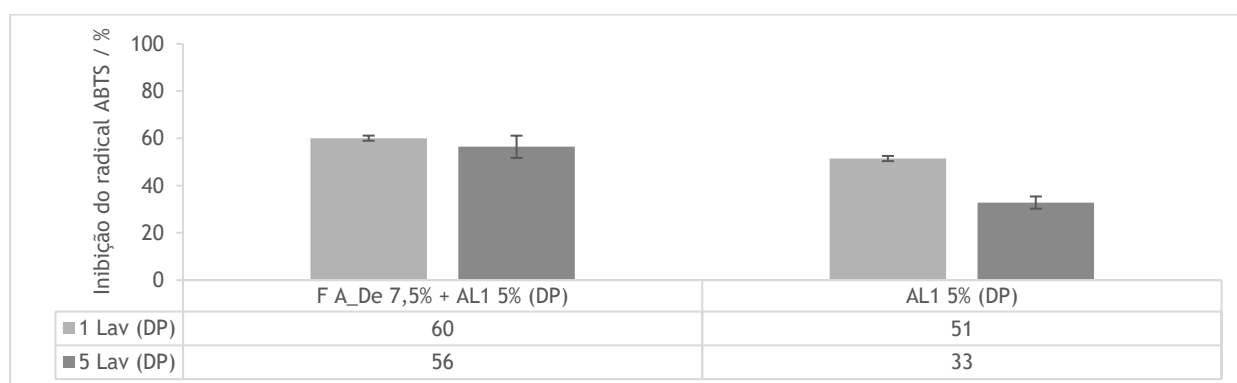


Figura 19 - Percentagem de inibição do radical ABTS do substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com AL1 e o seu respetivo branco, após 1 e 5 ciclos de lavagem.

Tingimento em Banho de Agitação Termostático

No tingimento em banho termostático recorreu-se a dois potenciais corantes naturais, tomilho e quebracho, de forma a avaliar aplicação da fração A, enquanto agente auxiliar no tingimento para afinidade tintorial e solidez à luz. Após os tingimentos, foram realizadas análises colorimétricas de forma a obter as coordenadas L^* , a^* e b^* e, assim, estabelecer a comparação entre as cores. As amostras tingidas foram analisadas de acordo com a matriz de ensaios descrita no Anexo E. Os resultados das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* lidas no colorímetro encontram-se no Anexo F.

- Tingimento com Quebracho

De uma forma geral, é possível concluir para os três substratos têxteis estudados, que o tingimento resultante da abordagem 2 apresentou melhores resultados, seguido da abordagem 1, resultando em forças colorísticas, K/S , mais elevadas, Figura 20. Este resultado também é corroborado pelos resultados de diferença de cor, ΔE , obtidos. Por análise dos valores de ΔE conclui-se que a diferença de cor resultante da abordagem 2 é superior à 3, devido à primeira apresentar valores superiores, compreendidos entre 9 e 13. Em contraste, a abordagem 3 registou valores inferiores, ainda que essa diferença seja menos significativa para o **substrato C**, cerca de 1 unidade. O **substrato C** revelou forças colorísticas mais elevadas que os restantes substratos, sendo que a preparação 2 assumiu o maior valor admitido, cerca de 3. Tal poderá dever-se à inserção de grupos amina nos substratos têxteis que os tornam mais reativos aos corantes naturais. Este tipo de comportamento também é notório nos substratos de lã comparativamente às outras composições, tais como o algodão e o poliéster, o que justifica os resultados obtidos.

É possível concluir também, para esta planta, que a força colorística das amostras aumenta após exposição à luz, seja nas amostras sem e com lavagem, sendo este acréscimo de intensidade da cor característico desta planta. Este aumento da intensidade da cor é mais significativo para o **substrato C**, Figura 21.

Observa-se ainda para os três substratos têxteis e para as três abordagens em estudo que, após a lavagem de processo das amostras tingidas, há um decréscimo da força colorística, sendo mais significativo para a amostra do **substrato B** segundo a abordagem 2 e menos significativo para a amostra da abordagem 1 aplicada no **substrato A**.

De uma forma geral, as amostras que visivelmente apresentaram melhores resultados foram as da abordagem 2. Após o tingimento, estas amostras apresentam-se mais escuras e mais saturadas relativamente ao padrão, resultado da diminuição da coordenada L^* e do aumento da coordenada a^* , respetivamente.

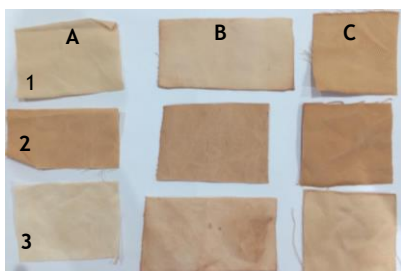


Figura 20 - Tingimento dos substratos A, B e C preparadas segundo a abordagem 1, 2 e 3.



Figura 21 - Amostras do substrato C expostas à luz, antes e após lavagem.

- Tingimento com Tomilho

Conforme concluído para as amostras tingidas com quebracho, também a abordagem 2 foi a que registou melhores resultados, devido às elevadas forças colorísticas obtidas, conforme ilustrado na Figura 22. Neste caso, obtiveram-se valores relativos à diferença de cor superiores para as amostras preparadas segundo a abordagem 2, cerca de 7, 5 e 9 unidades para os substratos A, B e C, respetivamente. A abordagem 3 admitiu valores de ΔE reduzidos comparativamente à abordagem anterior. Tal como no caso anterior, o substrato C foi o que se mostrou mais reativo ao corante utilizado.

Por outro lado, quando expostas as amostras à luz, a força colorística mantém-se praticamente constante, pelo que a cor permanece inalterável.

Após a lavagem das amostras tingidas, observa-se para os três substratos e para as três abordagens em estudo, um decréscimo da força colorística, sendo mais significativo para a abordagem 2 aplicada no substrato C e menos significativo para a amostra do substrato A preparada pela abordagem 1, Figura 23.

Segundo uma análise geral, as amostras que visivelmente apresentaram melhores resultados foram as da abordagem 2. Tal como para o tingimento com o quebracho, a amostra assume-se mais escura que o padrão, sendo a sua coordenada L^* inferior à do mesmo. Por outro lado, a amostra é mais saturada que o padrão, dada a sua coordenada a^* superior.

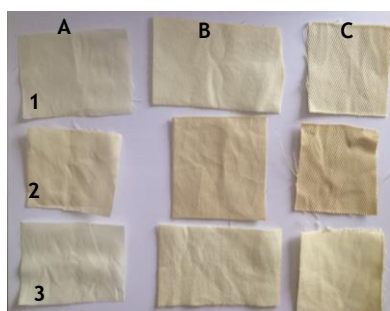


Figura 22 - Tingimento dos substratos A, B e C preparadas segundo a abordagem 1, 2 e 3.

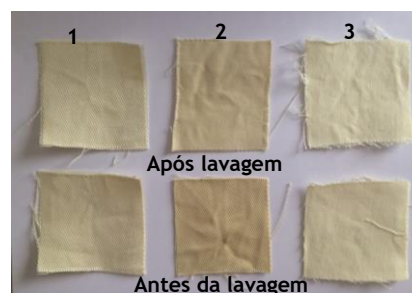


Figura 23 - Amostras do substrato C expostas à luz, antes e após lavagem.

5 Conclusões

O objetivo principal deste projeto foi atingido e com resultados promissores, nomeadamente o desenvolvimento de têxteis funcionais com propriedades anti-estáticas, desodorantes e antioxidantes partindo do reaproveitamento dos resíduos da indústria dos laticínios, destacando a qualidade nutricional do SL como produto potencializador destas funcionalidades.

Após uma primeira análise dos substratos têxteis não funcionalizados conclui-se que, para as propriedades anti-estáticas e antioxidantes nenhum destes exibiu resultados satisfatórios para o desempenho da propriedade em estudo, sendo passíveis de serem melhorados. Quanto às propriedades desodorantes, o substrato A demonstrou a capacidade de redução mais baixa para todos os marcadores odoríferos, em especial para o IVA, 2-nonenal e nonanal. Por outro lado, o substrato B apresentou uma capacidade de redução superior aos restantes tecidos, para todos os compostos odoríferos. Em termos do critério mínimo de ORR dos marcadores, definido pela norma, os substratos B e C possuem propriedades desodorantes para o IVA e para o 2-nonenal. No que diz respeito aos marcadores externos, não referenciados na norma, verificou-se que o guaiacol tem maior facilidade de ligação com estes substratos têxteis, sendo mais facilmente reduzido por estes. Assim, o substrato A é o que apresenta maior potencial de melhoria, sendo também verificado para os marcadores internos.

O efeito da funcionalização com os ingredientes de base proteica foi avaliado no substrato com menor desempenho, no sentido de selecionar a fração com maior capacidade de aperfeiçoamento da propriedade em estudo. A sub-fração D promoveu uma redução da resistência numa ordem de grandeza de $10^{11} \Omega$ para as referências A, B e C face aos respetivos controlos, permitindo que o valor fosse menor do que $2,5 \times 10^9 \Omega$, conferindo propriedades anti-estáticas às amostras têxteis. Relativamente às propriedades desodorantes, a fração A proporcionou um maior desempenho na redução do IVA, resultando num aumento de 42 % face à referência A sem funcionalização, no entanto este aumento não foi suficientemente eficaz (apenas por 1 %) para que o tecido seja considerado como desodorante. Nas propriedades antioxidantes, ainda que reconhecida a elevada eficácia promovida pela fração B na obtenção de percentagens de inibição do radical ABTS (na ordem dos 90 %), prosseguiu-se com a fração A, não só pela sua capacidade na promoção de propriedades antioxidantes, mas também pela relação custo-benefício que apresenta.

Terminada a etapa de *screening*, deu-se a fase de ancoragem da sub-fração D e fração A desnaturada, por adição de agentes de ligação, nomeadamente o AL1 e o AL2. Nas propriedades anti-estáticas o agente de ligação AL1 não revelou ser eficaz na ancoragem, sendo que após 1 ciclo de lavagem a fração é praticamente removida. Dessa forma, adotaram-se três abordagens assentes na síntese de micropartículas, de forma a conferir durabilidade ao acabamento

aplicado. Os resultados obtidos revelaram-se pouco satisfatórios, produto da ação altamente abrasiva das amostras durante o ciclo de lavagem, bem como da composição majoritária em sais minerais que dificultam a encapsulação da sub-fração D nas micropartículas. Para as propriedades desodorantes, a fração A desnaturada (sem adição de agentes de ligação) revelou resultados eficazes, quer ao nível da solidez à lavagem com detergente padrão após 5 ciclos, quer na capacidade desodorante. Adicionalmente, foram realizados ciclos de lavagem com detergente *skip*, de modo a averiguar a sua permanência quando submetida a uma lavagem doméstica. Os resultados obtidos mostram que a fração A desnaturada era maioritariamente removida no final do quinto ciclo. De forma a contrariar este comportamento recorreu-se à adição do AL1. A presença deste agente de ligação promoveu uma ancoragem efetiva da fração A desnaturada à referência têxtil A, conferindo solidez à lavagem com *skip* até 5 ciclos. Relativamente às propriedades antioxidantes prosseguiu-se com a adição da fração A desnaturada nos 3 substratos. A atividade antioxidante permaneceu aproximadamente constante entre 1 e 5 ciclos de lavagem, sendo que registou valores superiores no substrato A, na ordem dos 60 %. Os testes de solidez à lavagem manifestaram, novamente, a remoção deste ingrediente no final do quinto ciclo na presença de *skip*. Os valores obtidos para a percentagem de inibição do radical ABTS das amostras funcionalizadas com a fração A desnaturada A e o AL1 demonstram o efeito promissor deste ingrediente na promoção da inibição do radical ABTS.

No que diz respeito ao tingimento, as amostras das três referências têxteis preparadas segundo as três abordagens apresentaram resultados satisfatórios ao nível da afinidade aos corantes naturais em estudo. A preparação 2 revelou uma força colorística superior às restantes, revelando a eficácia da fração A como fixador da coloração no processo do tingimento. Adicionalmente, as amostras tingidas com tomilho apresentaram boa solidez à luz, contrariamente às amostras tingidas com quebracho.

Por fim, relativamente ao grau de branco, concluiu-se que a impregnação da fração A desnaturada não afeta a brancura dos tecidos. No entanto, quando funcionalizados com o AL1, as amostras sofrem um amarelecimento.

5 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo deste projeto centrou-se na reutilização de subprodutos provenientes do fracionamento do SL, a fim de incorporar diversas funcionalidade em substratos têxteis, nomeadamente propriedades anti-estáticas, desodorantes e antioxidantes. Este objetivo foi cumprido, tendo-se realizado um estudo inicial, no qual se avaliaram três referências têxteis com composições bem distintas entre si, no sentido de averiguar a que apresentava maior potencial de melhoria.

A sub-fração D preparada segundo as abordagens adotadas não promoveram uma ancoragem permanente ao substrato A, sendo que esta foi praticamente removida ao final de um ciclo de lavagem.

No que se refere às propriedades desodorantes, a fração A desnaturada possui uma solidez à lavagem até cinco ciclos com detergente padrão, apresentando um efeito promissor à propriedade desodorante. Já a fração A desnaturada ancorada com o AL1 revelou uma solidez à lavagem com detergente padrão e *skip* até cinco ciclos, apresentando propriedades desodorantes segundo a ISO 17299-3:2014.

Por último, para as propriedades antioxidantes, a fração A desnaturada admite um efeito promissor na inibição do radical ABTS no substrato A comparativamente ao controlo. Relativamente ao tingimento com quebracho e tomilho, as amostras funcionalizadas com a fração A desnaturada possuem diferenças de cor superiores, revelando a eficácia deste ingrediente proteico como fixador da coloração no processo de tingimento. O substrato C revelou forças colorísticas superiores aos restantes, segundo a abordagem 2.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A primeira limitação encontrada no desenvolvimento de têxteis com capacidade anti-estática passou pela ancoragem da sub-fração D ao substrato têxtil. Apesar das diferentes preparações abordadas, tendo por base a síntese de micropartículas, a técnica de caracterização empregue, DLS, não se mostrou suficiente. A utilização da microscopia eletrónica de varrimento seria uma técnica a adotar, uma vez que permitiria detetar o conteúdo encapsulado pela micropartícula e, assim, concluir, se efetivamente a sub-fração D estaria contida no interior da micropartícula ou dispersa na solução.

Em relação ao trabalho futuro, começa-se por realçar a substituição do AL1 por outros agentes de ligação mais sustentáveis. Devido à sua estrutura química composta por grupos aldeído, tornam este agente de ligação nocivo para a sua aplicabilidade futura. Adicionalmente,

na presença de ingredientes de base proteica, o AL1 provoca o amarelecimento dos tecidos. Assim, seria interessante um estudo mais aprofundado desta área, em que se consiga aliar esta vertente mais sustentável com a eficácia da ancoragem.

Como continuação do trabalho efetuado, encontra-se a necessidade de otimizar a solidez à lavagem dos substratos têxteis funcionalizados, bem como a permanência da funcionalidade, através da avaliação de mais ciclos de lavagem e aplicação de outros detergentes.

6.3 Apreciação Final

A realização da presente dissertação permitiu-me adquirir competências técnicas na área dos produtos/processos têxteis, assente no envolvimento de várias vertentes, desde a sua caracterização até às diferentes metodologias adotadas na promoção de propriedades funcionais. Mesmo sendo um projeto com objetivos ambiciosos, avalio o produto final de forma positiva, ainda que alguns pontos devam ser aperfeiçoados.

Todas as etapas decorridas ao longo da tese foram bastante enriquecedoras, contribuindo para o meu crescimento pessoal e profissional, através do desenvolvimento do espírito crítico, autonomia e cooperação entre equipa, competências estas que desempenham um papel fulcral na carreira profissional que se avizinha.

7 Referências

- [1] D. J. P. da Silva, «Resíduos na Indústria de Laticínios», Universidade Federal de Viçosa, 2011.
- [2] C. Baldasso, T. C. Barros, e I. C. Tessaro, «Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration», *Elsevier*, vol. 278, pp. 381-386, 2011.
- [3] Geoffrey W. Smithers, «Whey and whey proteins – From ‘ gutter-to-gold ’», *Elsevier*, vol. 18, pp. 695-704, 2008.
- [4] European Dairy Association, «Economic Report 2016/2017», 2018.
- [5] Instituto Nacional de Estatística, «Estatísticas da Produção e Consumo de Leite 2015», Statistics Portugal, 2016. Disponível em: www.ine.pt. [Acedido fevereiro de 2019]
- [6] J. S. S. Yadav, S. Yan, S. Pilli, L. Kumar, R. D. Tyagi, e R. Y. Surampalli, «Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides», *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, n. 6, pp. 756-774, 2015.
- [7] S. O.-R. Serge Rebouillat¹, «Potential Applications of Milk Fractions and», *J. Biomater. Nanobiotechnol.*, vol. 6, n. July, pp. 176-203, 2015.
- [8] R. Geometry e G. Analysis, *Milk and Dairy Product Technology*. 1995.
- [9] G. Kontopidis, C. Holt, e L. Sawyer, «Invited Review: β -Lactoglobulin: Binding Properties, Structure, and Function», *J. Dairy Sci.*, vol. 87, n. 4, pp. 785-796, 2004.
- [10] A. R. Madureira, C. I. Pereira, A. M. P. Gomes, M. E. Pintado, e F. Xavier Malcata, «Bovine whey proteins - Overview on their main biological properties», *Food Res. Int.*, vol. 40, n. 10, pp. 1197-1211, 2007.
- [11] M. P. Ryan e G. Walsh, «The biotechnological potential of whey», *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 15, n. 3, pp. 479-498, 2016.
- [12] R. S. Andrade, J. A. de A. Neto, e R. D. C. S. de Q. Lopes, «Valorização biotecnológica de soro de leite por fermentação utilizando *Saccharomyces cerevisiae*», *Estud. Tecnológicos em Eng.*, vol. 11, n. 2, pp. 82-91, 2016.
- [13] E. A. Permyakov e L. J. Berliner, « α -Lactalbumin: structure and function», *FEBS Lett.*, vol. 473, n. 3, pp. 269-274, 2000.
- [14] H. M. Farrell *et al.*, «Nomenclature of the proteins of cows' milk--sixth revision.», *J. Dairy Sci.*, vol. 87, n. 6, pp. 1641-74, 2004.
- [15] R. Geometry e G. Analysis, «Proteins in food processing». Woodhead Publishing Limited, 2004.
- [16] F. Carvalho, A. R. Prazeres, e J. Rivas, «Cheese whey wastewater: Characterization and

- treatment», *Sci. Total Environ.*, vol. 445-446, pp. 385-396, 2013.
- [17] M. I. G. Siso, «The biotechnological utilization of cheese whey: a review», 1996.
- [18] P. M. R. Guimarães, J. A. Teixeira, e L. Domingues, «Fermentation of lactose to bio-ethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey», *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, n. 3, pp. 375-384, 2010.
- [19] C. I. Onwulata e P. J. Huth, *Whey Processing, Functionality*. 2009.
- [20] G. Moulin e P. Galzy, «Whey, a potential substrate for biotechnology», *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, vol. 1, n. 1, pp. 347-374, 1984.
- [21] P. Jelen, *WHEY CHEESES AND BEVERAGES, Department of Food Science*, vol. 9, n. i. 2012. pp. 1-7, 2012.
- [22] Tetra Pak, «Dairy processing handbook», *Lund, Tetra Pak Process. Syst. AB*, p. 452, 2003.
- [23] A. Velloso Sarmiento Gomes, N. Róblis Versiani Costa, e N. Della Santina Mohallem, «Os Tecidos e a Nanotecnologia», *Química Nov. na Esc.*, vol. 34, n. 4, pp. 288-296, 2016.
- [24] Citeve, «Indústria Têxtil E Do Vestuário», 2012. Disponível em: www.citeve.pt/filedownload. [Acedido fevereiro 2019].
- [25] Roshan Paul, Ed., *Functional Finishes for Textiles*. .
- [26] «CITEVE - Propriedades Eletrostáticas». Disponível em: <https://www.citeve.pt/artigo/eletrostaticas>. [Acedido março 2019].
- [27] E. J. M. A. A. C. WALKER, «ELECTRICAL CONDUCTION INTETILES», vol. 94, n. 1923, 1924.
- [28] M. Kanlayavattanukul e N. Lourith, «Body malodours and their topical treatment agents», *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 33, n. 4, pp. 298-311, 2011.
- [29] M. Joshi e B. Adak, *Advances in Nanotechnology Based Functional, Smart and Intelligent Textiles: A Review*. Elsevier Ltd., 2018.
- [30] X. Han, Y. Yu, Q. Wang, X. Fan, L. Cui, e P. Wang, «Anti-bacterial properties of lactoferrin immobilized wool fabric», vol. 39, n. December, pp. 401-405, 2014.
- [31] D. Saravanan, «UV protection textile materials», *Autex Res. J.*, vol. 7, n. 1, pp. 53-62, 2007.
- [32] V. Rubeziene, S. Varnaite, J. Baltusnikaite, e I. Padleckiene, «Effects of light exposure on textile durability», *Underst. Improv. Durab. Text.*, pp. 104-125, 2012.
- [33] S. Jing *et al.*, «Antioxidant cosmetotextiles: Cotton coating with nanoparticles containing vitamin E», *Process Biochemistry*, vol. 59, n. December 2016. pp. 46-51, 2017.
- [34] A. Goel, R. Bhatt, e R. Lasyal, «Kinetic and mechanistic study of the oxidation of orange-II by hexacyanoferrate (III) ions catalyzed by iridium nanoclusters», *Int. J. Chem. Sci.*,

- vol. 12, n. 4, pp. 1527-1537, 2014.
- [35] G. Davidov-Pardo, I. J. Joye, e D. J. McClements, *Food-Grade Protein-Based Nanoparticles and Microparticles for Bioactive Delivery: Fabrication, Characterization, and Utilization*, 1.^a ed., vol. 98. Elsevier Inc., 2015.
- [36] H. B. Wijayanti, N. Bansal, e H. C. Deeth, «Stability of Whey Proteins during Thermal Processing: A Review», *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 13, n. 6, pp. 1235-1251, 2014.
- [37] «Greenpeace quer eliminação total de químicos tóxicos no setor têxtil». Disponível em: <https://www.noticiasominuto.com/mundo/158626/greenpeace-quer-eliminacao-total-de-quimicos-toxicos-no-setor-textil>. [Acedido junho 2019].
- [38] Zurich, «Eletricidade estática: exposições e controles». Departamento de Risk Engineering da Zurich, p. 11, 2012.
- [39] A. Manual, «Particle Sizing By Light Scattering.pdf». p. 62, 1993.
- [40] M. Instruments, «Manual: Zetasizer Nano user manual», *inc Add. -*, pp. 1-308, 2009.
- [41] «Dynamic Light Scattering DLS». Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>. [Acedido maio 2019].
- [42] «ISO 17299-1:2014 - Textiles -- Determination of deodorant property -- Part 1: General principle». Disponível em: <https://www.iso.org/standard/59537.html>. [Acedido maio 2019].
- [43] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, e C. Rice-Evans, «Antioxidant activity applying an improved ABTS radical», *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 26, n. 98, pp. 1231-1237, 1999.
- [44] W. Ingamells e S. of D. and Colourists., «Colour for textiles: a user's handbook», *Soc. Dye. Colour.*, 1993.
- [45] L. Yao, R. M. Laing, P. J. Bremer, P. J. Silcock, e M. J. Leus, «Measuring textile adsorption of body odor compounds using proton-transfer-reaction mass spectrometry», *Text. Res. J.*, vol. 85, n. 17, pp. 1817-1826, 2015.
- [46] J. William D. Callister, *Materials Science and Engineering 7th Ed. : An Introduction*, vol. 26, n. 14. 2007.
- [47] P. Prada e K. G. Furton, «Human Scent Detection: a review of its Developments and Forensic Applications», *Rev. Ciencias Forenses*, vol. 1, n. 2, pp. 81-87, 2008.
- [48] T. M. Richter, P. J. Bremer, P. Silcock, e R. M. Laing, «Textile binding and release of body odor compounds measured by proton transfer reaction - mass spectrometry», *Text. Res. J.*, vol. 88, n. 22, pp. 2559-2567, 2018.

- [49] R. S. C. de Souza *et al.*, «Avaliação do potencial antioxidante de proteínas do soro de leite concentradas por ultrafiltração e hidrolisadas por diferentes proteases comerciais», *Brazilian J. Food Technol.*, vol. 22, n. 0, pp. 1-11, 2019.
- [50] D. Nemen e E. Lemos-Senna, «Preparation and Characterization of Resveratrol-Loaded Lipid-Based Nanocarriers for Cutaneous Administration», *Quim. Nova*, vol. 34, n. 3, pp. 408-413, 2011.
- [51] C. Q. Yang, W. Wei, e D. B. Mcilwaine, «Evaluating Glutaraldehyde as a Nonformaldehyde Durable Press Finishing Agent for Cotton Fabrics», *Text. Res. J.*, vol. 70, n. 3, pp. 230-236, 2000.
- [52] A. L. Brody, «Packaging Milk and Milk Products», *Dairy Process. Qual. Assur.*, vol. II, pp. 443-464, 2009.
- [53] N. Kumar, M. Raghavendra, J. Tokas, e H. R. Singal, *Milk proteins: Precursors of antioxidative peptides and their health benefits*. Elsevier Inc., 2017.
- [54] A. D. Broadbent, «Basic Principles of Textile Coloration 2001 Society of Dyers and Colourists», *Soc. Dye. Colour.*, 2001.
- [55] J. H. Xin, *Total colour management*, 2006.^a ed., vol.1. Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited, 2001.
- [56] A. Akpınar-Bayızit, T. Özcan, e L. Yılmaz-Ersan, «Membrane processes in production of functional whey components», *Uludağ Univ. Dep. Food Eng.*, vol. 59, n. 4, pp. 282-288, 2009.

Anexo A - GC-FID

O procedimento experimental baseia-se na injeção dos marcadores odoríferos no *headspace* (HS) dos matrizes, de forma a não tocar diretamente nos substratos têxteis. Primeiramente, preparam-se matrizes de 500 mL, previamente limpas com ar sintético, em que uma parte dos matrizes foram usadas para a realização do teste com as amostras têxteis, enquanto que os restantes serviram de controlo, ou seja, sem a matriz têxtil. De seguida, os matrizes foram vedados com uma película EVAL® *film* e parafilme.

Posteriormente, procedeu-se à injeção de 5 µL da solução do composto odorífero, preparada a concentrações estipuladas pela norma e determinadas em estudos prévios pelo CeNTI, em cada matriz. No final, selaram-se novamente os matrizes com parafilme e deixaram-se repousar, à temperatura ambiente, por um período de 2 h.

Após as 2 h em contacto, agitaram-se os frascos vigorosamente e retirou-se 1 mL de HS de cada matriz com o auxílio de uma seringa apropriada para gases e introduziu-se no GC. É de notar que antes de dar início ao procedimento experimental, a coluna e a seringa foram submetidas a uma análise, de modo a averiguar a inexistência de marcador odorífero. Por outro lado, no intervalo de registo de cada amostra, procedeu-se à análise cromatográfica de um branco (com ar simples), com o objetivo de evitar o risco de contaminação das amostras. A ilustração do procedimento adotada encontra-se na Figura 24.

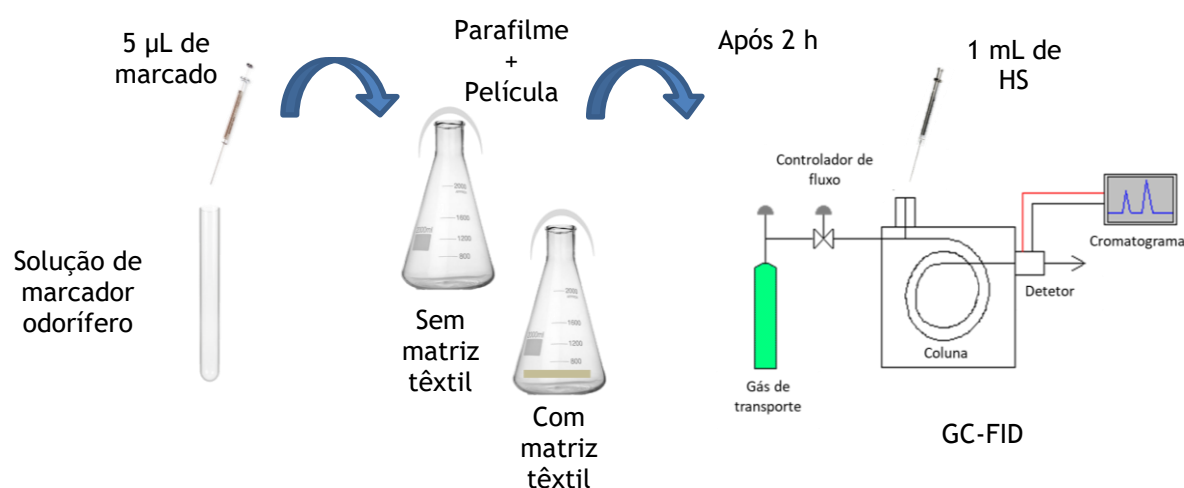


Figura 24 - Esquema ilustrativo do procedimento experimental. (Adaptado de^[41])

O GC-FID utilizado possui uma coluna capilar apolar, da marca *Teknokroma*, modelo *Meta.X5*, cujas dimensões correspondem a 50 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro interno e 0,33 μm de espessura do filme. Além disso, o equipamento possui um injetor do tipo *split/splitless*, em que foi usada uma razão *split* de 1:5.

As condições de temperatura aplicadas nos ensaios cromatográficos, encontram-se representados na Tabela 11 para os diferentes compostos odoríferos. O hélio foi o gás de arraste utilizado com uma velocidade de 30 cm s^{-1} . Os caudais de hidrogénio e de ar sintético foram de 40 e 400 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, respetivamente.

Tabela 11 - Condições de temperatura utilizadas nos ensaios cromatográficos para os diferentes compostos odoríferos testados

Compostos Odoríferos	Temperatura (°C)		
	Injetor	Forno	Detetor
IVA	250	70	250
2- Nonenal		120 (4 min)	
Nonanal		Rampa de 10 min/°C até 180	
Guaiacol		180 (2 min)	

Anexo B - Resultados Complementares: Propriedades Desodorantes

B.1 Caracterização dos Substratos Têxteis

De modo a avaliar a capacidade de redução de odor dos substratos têxteis A, B e C, foram realizados ensaios individuais para os diferentes compostos odoríferos em estudo. Para cada ensaio foram recolhidas as áreas dos picos cromatográficos do HS de quatro réplicas do marcador (sem matriz têxtil) e de três réplicas de cada substrato. Todos aqueles que aparecem riscados representam um *outlier* e, por isso, não foram contabilizados para os dados estatísticos. A título de exemplo, são apresentadas na Tabela 12 as áreas dos picos obtidos em cada réplica, a média e o respetivo desvio padrão, s , do IVA, sem e com o substrato A.

Tabela 12 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	48846	58301	58345	58062	55888	4697
Com substrato A	26785	26812	27227	–	26941	248

Através da equação 5, referida no subcapítulo 3.3 referente às propriedades desodorantes, calculou-se a ORR, com base nos resultados obtidos na Tabela 12. A percentagem de redução do marcador IVA para o substrato A foi de 52 %.

$$ORR = \frac{55888 - 26941}{55888} \times 100 = 52 \% \quad (5)$$

Seguidamente, determinou-se a incerteza combinada, $u_c(ORR)$, entre o erro da subtração (a), a partir da equação 6 e o erro da divisão (b), pela equação 7.

a) Erro da subtração

$$u(x_1 - x_2) = \sqrt{[u(x_1)]^2 + [u(x_2)]^2} \quad (6)$$

Sendo $u(x_1)$ e $u(x_2)$ os valores correspondentes aos desvios padrões das áreas dos picos obtidos para o IVA (sem matriz têxtil) e para o tecido, respetivamente. Substituindo, obteve-se o valor de 4703.

$$u(x_1-x_2) = \sqrt{4697^2 + 248^2} = 4703$$

b) Erro da divisão

$$ORR \pm u_c(ORR) = ORR \pm ORR \times \sqrt{\left[\frac{u(x_1-x_2)}{x_1-x_2}\right]^2 + \left[\frac{u(x_1)}{x_1}\right]^2} \quad (7)$$

Combinando ambos os erros, determinou-se $u_c(ORR)$ que corresponde a 9 %, obtendo-se uma percentagem de redução do IVA para o substrato A de 52±9%.

$$ORR \pm u_c(ORR) = 52 \pm 52 \times \sqrt{\left[\frac{4703}{55888 - 26941}\right]^2 + \left[\frac{4697}{55888}\right]^2} = 52 \pm 9 \%$$

Do mesmo modo, foi obtida a ORR para os restantes substratos, assim como a incerteza associada a esse valor, Tabela 13.

Tabela 13 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	47357	62486	55210	61536	59744	3955
Com substrato B	3607	5511	4299	-	4472	964
Com substrato C	7701	5925	4259	-	5962	1721

Redução do 2-nonenal

No caso do marcador 2-nonenal, para o substrato A, os valores encontram-se na Tabela 14. Para as restantes matrizes têxteis, B e C, os valores encontram-se na Tabela 15.

Tabela 14 - Áreas dos picos cromatográficos do 2-nonenal, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A

Substrato Têxtil	Área dos picos				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	51867	59286	66236	77864	59130	7186
Com substrato A	39083	37867	41782	-	39577	2004

Tabela 15 - Áreas dos picos cromatográficos do 2-nonenal, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	426660	169067	145248	205469	146992	21257
Com substrato B	8516	9622	7912	-	8684	867
Com substrato C	36403	18684	20451	-	19567	1249

Redução do guaiacol

No caso do composto odorífero guaiacol, os resultados obtidos para o substrato A, encontram-se na Tabela 16. Para as restantes matrizes têxteis, B e C, os valores encontram-se na Tabela 17.

Tabela 16 - Áreas dos picos cromatográficos do guaiacol, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	117134	171175	177136	-	174156	4215
Com substrato A	32720	30745	35930	-	33132	2617

Tabela 17 - Áreas dos picos cromatográficos do guaiacol, respetiva média e desvio padrão correspondentes aos substrato B e C

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	113865	114273	128224	160729	118787	8175
Com substrato B	6266	5254	5194	-	5571	602
Com substrato C	8544	16601	11407	-	14004	3673

Redução do nonanal

Para o marcador nonanal, foram obtidos os resultados do substrato A, que se encontram na Tabela 18. No caso das restantes matrizes têxteis, B e C, os valores encontram-se na Tabela 19.

Tabela 18 - Áreas dos picos cromatográficos do nonanal, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	179319	202167	203581	224290	202339	18379
Com substrato A	152264	172686	159309	-	161419	10373

Tabela 19 - Áreas dos picos cromatográficos do nonanal, respetiva média e desvio padrão correspondente aos substratos B e C

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	-	224963	240142	-	232553	10733
Com substrato B	28391	27679	30645	-	28905	1548
Com substrato C	30290	-	36387	-	33338	4312

B.2 Screening dos Ingredientes Funcionais

Os resultados obtidos do *screening* sobre o comportamento do substrato A, funcionalizado com as várias frações proteicas, de A a C e sub-frações, de D a G, para o marcador IVA, encontram-se representados nas Tabelas 20 a 25.

Tabela 20 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração C e sub-fração F

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	42679	48551	54052	48969	48563	4652
Fração C	23752	26494,2	-	-	25123	1939
Sub-fração F	13362	14343	-	-	13853	694

Tabela 21 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente às sub-frações D e E

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	43017	49175	51089	48385	47916	3458
Sub-fração D	16840	19387	19889	-	18705	1635
Sub-fração E	21266	18995	25315	-	20130	1606

Tabela 22 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração B

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	55347	46973	49153	50362	50459	3548
Fração B	13309	12704	14156	-	13390	729

Tabela 23 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à sub-fração G

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	44699	-	42480	48857	45345	3237
Sub-fração G	18826	18438	-	-	18632	275

Tabela 24 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente à fração A

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	34961	34904	33588	-	34484	777
Fração A	8385	4501	4160	-	5682	2347

Tabela 25 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)				Média	s
	1	2	3	4		
Sem substrato têxtil	50433	48127	51870	-	50143	1888
Substrato A_Controlo	25878	30403	30943	-	29075	3200

B.3 Ancoragem dos Ingredientes Funcionais

As percentagem de redução do IVA pelo substrato A, funcionalizado com a fração A desnaturada, com 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente, encontram-se na Tabela 26.

Tabela 26 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)						Média	s
	1	2	3	4	5	6		
Sem substrato têxtil	84864	85058	82391	79958	75412	86567	83768	2604
Substrato A_Controlo	42223	48263	50999	-	-	-	45243	4271
F A_De 7,5 %_1 Lav DP	18013	18617	42294	-	-	-	18315	427
F A_De 7,5 %_5 Lav DP	19977	18023	18960	-	-	-	18987	977

As percentagem de redução do IVA pelo substrato A, funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com o agente de ligação, AL1, para 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão e *skip*, encontram-se na Tabela 27 e 28.

Tabela 27 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com o AL1 para 1 e 5 ciclos de lavagem com *skip*

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)						Média	s
	1	2	3	4	5	6		
Sem substrato têxtil	79744	52345	81913	79027	74195	94964	78720	3257
F A_De 7,5 % + AL1 5 %_1 Lav Skip	45295	12981	13097	-	-	-	13039	82
F A_De 7,5 % + AL1 5%_5 Lav Skip	3675	3997	4213	-	-	-	3962	271
Substrato A_Controlo	47835	40845	39236	-	-	-	40040	1138

Tabela 28 - Áreas dos picos cromatográficos do IVA, respetiva média e desvio padrão correspondente ao substrato A funcionalizado com a fração A desnaturada ancorada com o AL1 para 1 e 5 ciclos de lavagem com detergente padrão

Substrato Têxtil	Área dos picos (u.a.)					Média	s
	1	2	3	4	5		
Sem substrato têxtil	96555	104568	98846	100767	86366	100184	3392
F A_De 7,5 % + AL1 5 %_1 Lav DP	8174	12801	11311	-	-	12056	1054
F A_De 7,5 % + AL1 5 %_5 Lav DP	10066	12476	9943	-	-	10004	87

Anexo C - Resultados Complementares: *Acid Orange*

O método do *Acid Orange* permite avaliar o grau de ancoragem das frações proteicas na referência têxtil, através do cálculo do Δ Abs, e ainda verificar a solidez das mesmas. O Δ Abs é dado pela diferença da absorvância do branco (têxtil impregnado sem o ingrediente funcional) e da amostra (têxtil impregnado com o ingrediente funcional). Nas Tabela 29 a 33 encontram-se os valores obtidos.

Tabela 29 - Diferenças das absorvâncias entre o branco (AL1) e a amostra funcionalizada com a sub-fração D e respetiva incerteza

Amostra	0 Lavagem		1 Lavagem		3 Lavagens	
	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ
Sub-fração D 5 % + AL1 5 %	0,187	0,016	0,024	0,007	-0,012	0,013

Tabela 30 - Diferenças das absorvâncias obtidas para as três abordagens e respetiva incerteza

Amostra	0 Lavagem		1 Lavagem		5 Lavagens	
	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ
F A_De 7,5 % + AL2 5%	0,939	0,030	1,387	0,048	1,412	0,008
F A_De 7,5 % + AL2 5% (SI)	0,970	0,026	1,405	0,047	1,422	0,007
F A_De 7,5 %	0,949	0,018	1,197	0,003	1,194	0,004

Tabela 31 - Absorvâncias obtidas para as três abordagens e respetiva incerteza

Amostra	0 Lavagem		1 Lavagem		5 Lavagens	
	Abs	μ	Abs	μ	Abs	μ
Substrato A_Controlo	1,360	0,001	1,395	0,051	1,371	0,003
Substrato A + Água	1,349	0,009	1,374	0,002	1,375	0,001
F A_De 7,5 % + AL2 5 %	0,372	0,022	0,182	0,008	0,182	0,004
F A_De 7,5 % + AL2 5 % (SI)	0,341	0,016	0,164	0,0007	0,172	0,0021
F A_De 7,5 %	0,400	0,016	0,177	0,0014	0,1805	0,0035

Tabela 32 - Diferenças de absorvâncias entre o branco e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada

Amostra	1 Lavagem		5 Lavagens	
	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ
F A_De 7,5 % (DP)	1,042	0,022	1,021	0,019
F A_De 7,5 % (Skip)	1,077	0,007	0,033	0,0003

Tabela 33 - Diferenças de absorvâncias entre o branco (AL1) e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada

Amostra	1 Lavagem		5 Lavagens	
	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ
F A_De 7,5 % + AL1 5 % (DP)	1,098	0,007	1,092	0,038
F A_De 7,5 % + AL1 5 % (Skip)	1,116	0,033	1,183	0,015

Tabela 34 - Diferenças de absorvâncias entre o branco e a amostra funcionalizada com a fração A desnaturada nos substratos A, B e C

Amostra	1 Lavagem (DP)		1 Lavagem (skip)		5 Lavagens (DP)		5 Lavagens (skip)	
	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ	Δ Abs	μ
Substrato A_F A_De 7,5 %	1,041	0,005	0,619	0,006	1,009	0,009	-0,266	0,026
Substrato B_F A_De 7,5 %	0,881	0,009	0,686	0,035	0,877	0,011	0,082	0,045
Substrato C_F A_De 7,5 %	0,771	0,019	0,677	0,018	0,798	0,025	0,100	0,025

Anexo D - Análise Colorimétrica

A análise colorimétrica baseia-se num conjunto de técnicas que procura descrever, quantificar e simular a interpretação da cor de acordo com a percepção humana, recorrendo a modelos matemáticos que permitem estabelecer uma comparação e avaliar inclusive essa diferença de coloração.

O princípio do colorímetro assenta na separação dos componentes RGB (vermelho, verde e azul) da luz, recorrendo a filtros que imitam a resposta produzida pelo sistema visual humano que é, posteriormente medido segundo o modelo CIELab. A CIE (do francês *Commission Internationale de l'Éclairage*) criou em 1976 o modelo colorimétrico Lab, no qual uma cor é descrita em coordenadas cromáticas segundo os eixos X,Y e Z, os quais correspondem às componentes L^* , a^* e b^* , Figura 25, respetivamente^[52].

- Componente a^* - representa a variação entre vermelho-verde, sendo que valores positivos de a^* assumem tonalidade avermelhada, enquanto que valores negativos designam tonalidade esverdeada.
- Componente b^* - representa a variação entre amarelo-azul, em que valores positivos de b^* caracterizam cores amarelas e valores negativos assinalam cores azuladas.
- Componente L^* - define a escala cinza entre o branco e o preto. Assume valor 0 para preto absoluto e 100 para branco total.

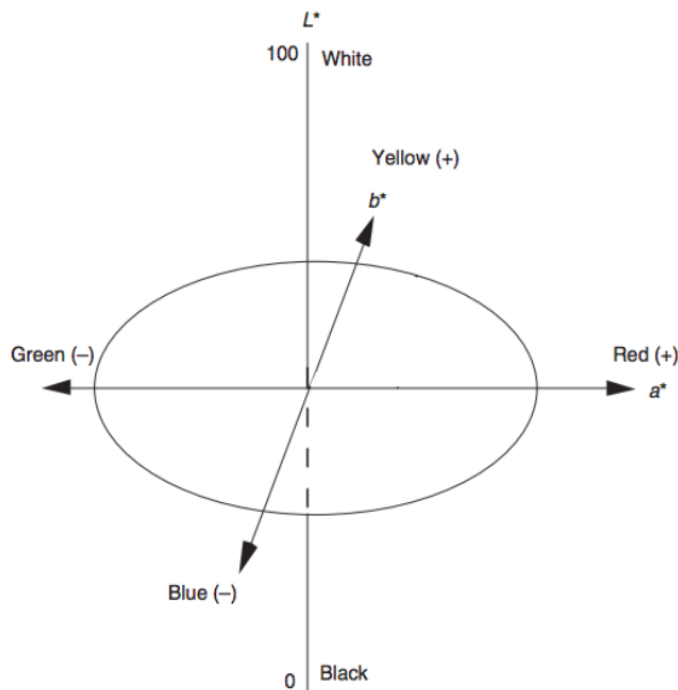


Figura 25 - Espaço de cor CIELAB^[55].

Ainda associados a esta escala existem os valores de ΔL^* , Δa^* e Δb^* , os quais permitem estabelecer uma comparação entre uma amostra e um padrão, bem como a mesma amostra após lavagem e exposição à luz. Os valores destes parâmetros são determinados a partir das coordenadas de cor obtidas, calculados a partir das equações (8), (9) e (10).

$$\Delta L^* = L_{amostra} - L_{padrão} \quad (8)$$

$$\Delta a^* = a_{amostra} - a_{padrão} \quad (9)$$

$$\Delta b^* = b_{amostra} - b_{padrão} \quad (10)$$

A diferença de cor, ΔE_{ab} , é determinada com base na distância das coordenadas cromáticas no espaço de cor CIELAB entre a amostra e o padrão ou entre duas amostras, a e b, segundo a equação 11^[52].

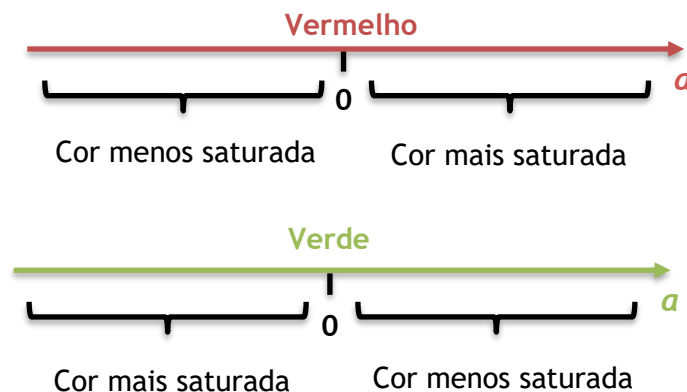
$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (11)$$

De acordo com os resultados obtidos das equações acima mencionadas, as amostras são comparadas com os padrões. A Tabela 34 resume as possíveis comparações a serem efetuadas.

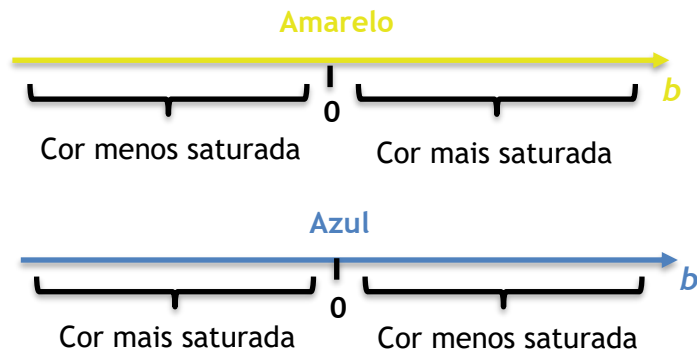
Tabela 35 - Comparações efetuadas com os valores de ΔL^* , Δa^* e Δb^*

Resultados		
	> 0	< 0
ΔL^*	A amostra é mais clara que o padrão	A amostra é mais escura que o padrão
Δa^*	A amostra é mais avermelhada que o padrão	A amostra é mais esverdeada que o padrão
Δb^*	A amostra é mais amarelada que o padrão	A amostra é mais azulada que o padrão

Para as cores vermelhas e verdes pode ainda aplicar-se as seguintes relações para Δa^* :



Para as cores amarelas e azuis utilizam-se as seguintes relações para o Δb^* :



Força Colorística

A força colorística mede a intensidade de cor num substrato têxtil, estabelecendo uma comparação entre a amostra e um determinado padrão. A partir da aplicação da Lei de Kubelka-Munk, traduzida a pela equação 12, é possível determinar a intensidade da cor através da refletância da cor na superfície têxtil^[53].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (12)$$

Sendo K/S a absorvância, K o coeficiente de absorção da luz determinado pelo corante, S o coeficiente de difusão da luz determinado pelo substrato e R o valor da refletância de um dado comprimento de onda (valor medido na análise colorimétrica).

Anexo E - Matriz de Ensaio do Tingimento em Banho de Agitação Termostático

Tabela 36 - Matriz de ensaios referente aos substratos têxteis A, B e C tingidos com quebracho e tomilho para as quatro condições testadas I, II, III e IV, segundo as três abordagens 1, 2, 3

Abordagem 1				
Condições Substrato	I (Após tingimento)	II (Após tingimento com lavagem)	III (Após tingimento, sem lavagem e com exposição solar)	IV (Após tingimento, com lavagem e com exposição solar)
A	1AI	1AII	1AIII	1AIV
B	1BI	1BII	1BIII	1BIV
C	1CI	1CII	1CIII	1CIV

Abordagem 2				
Condições Substrato	I (Após tingimento)	II (Após tingimento com lavagem)	III (Após tingimento, sem lavagem e com exposição solar)	IV (Após tingimento, com lavagem e com exposição solar)
A	2AI	2AII	2AIII	2AIV
B	2BI	2BII	2BIII	2BIV
C	2CI	2CII	2CIII	2CIV

Abordagem 3				
Condições Substrato	I (Após tingimento)	II (Após tingimento com lavagem)	III (Após tingimento, sem lavagem e com exposição solar)	IV (Após tingimento, com lavagem e com exposição solar)
A	3AI	3AII	3AIII	3AIV
B	3BI	3BII	3BIII	3BIV
C	3CI	3CII	3CIII	3CIV

Anexo F - Tingimento em Banho de Agitação Termostático

F.1 Tingimento com Quebracho

Substrato A

Tabela 37 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com quebracho antes e após as lavagens




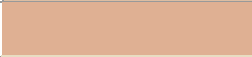

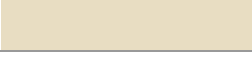
Amostras	I		II	
	Cor	K/S	Cor	K/S
1A		0,97		0,71
2A		1,74		1,09
3A		0,78		0,48

Tabela 38 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz






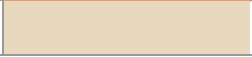
Amostras	III		IV	
	Cor	K/S	Cor	K/S
1A		1,22		0,79
2A		2,04		1,33
3A		0,78		0,40

Tabela 39 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato A tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostra	L	a*	b*	% Refletância
1AI	80,13	8,04	19,61	27,2
1AII	83,35	5,17	17,05	32,33
1AIII	73,25	11,79	21,85	23,74
1AIV	79,53	8,09	20,61	30,54
2AI	70,36	14,55	24,2	18,89
2AII	75,17	11,7	19,4	25,42
2AIII	64,68	15,41	23,51	16,9
2AIV	69,98	13,55	20,57	22,55
3AI	84,01	4,88	17,39	30,68
3AII	88,13	0,77	13,37	38,79
3AIII	80,91	7,01	18,51	30,66
3AIV	86,57	2,41	13,21	42,1

Tabela 40 - Diferença de cor obtida para o substrato A tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1

Amostra	ΔE
2AI - 1AI	13
3AI - 1AI	5

Substrato B

Tabela 41 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com quebracho antes e após as lavagens







Amostras	I		II	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1B		1,15		0,80
2B		1,95		1,20
3B		1,04		0,50

Tabela 42 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz



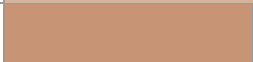



Amostras	III		IV	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1B		1,07		0,87
2B		2,02		1,26
3B		1,16		0,56

Tabela 43 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato B tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostra	<i>L</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
1BI	76,05	9,85	19,37	24,62
1BII	78,17	7,6	15,93	30,41
1BIII	75,51	8,77	17,41	25,8
1BIV	75,52	9,19	16,47	29,06
2BI	66,78	14,23	21,8	17,44
2BII	70,7	11,9	16,46	24,07
2BIII	65,39	13,9	21,49	17,05
2BIV	69,65	11,45	16,39	23,36
3BI	74,81	11,45	18,48	26,22
3BII	82,21	6,43	13,42	38,21
3BIII	70,95	12,69	20,06	24,51
3BIV	79,8	7,5	13,55	36,17

Tabela 44 - Diferença de cor obtida para o substrato B tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1

Amostra	ΔE
2BI - 1BI	11
3BI - 1BI	2

Substrato C

Tabela 45 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com quebracho antes e após as lavagens







Amostras	I		II	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1C		1,72		1,18
2C		2,87		2,28
3C		1,04		0,62

Tabela 46 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com quebracho antes e após as lavagens expostas à luz







Amostras	III		IV	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1C		2,95		1,30
2C		4,16		2,25
3C		1,05		0,79

Tabela 47 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato C tingido com quebracho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostra	<i>L</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
1CI	72,34	10,72	20,85	19,04
1CII	76,92	8,48	17,06	24,31
1CIII	63,07	16,03	30,17	12,86
1CIV	75,68	9,54	20,6	22,87
2CI	65,14	14,86	25,11	13,15
2CII	67,44	14,38	22,78	15,62
2CIII	60,57	17,59	28,46	9,79
2CIV	67,26	14,33	23,06	15,76
3CI	78,46	7,28	16,47	26,13
3CII	85,36	3,47	13,1	34,48

3CIII	78,01	7,83	17,19	26,11
3CIV	81,22	6,6	15,76	30,46

Tabela 48 - Diferença de cor obtida para o substrato C tingido com quebracho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1

Amostra	ΔE
2CI - 1CI	9
3CI - 1CI	8

F.2 Tingimento com Tomilho

Substrato A

Tabela 49 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com tomilho antes e após as lavagens

Amostras	I		II	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1A		1,37		1,11
2A		2,20		1,58
3A		1,39		1,06

Tabela 50 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato A tingidas com tomilho o antes e após as lavagens expostas à luz

Amostras	III		IV	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1A		1,32		1,08
2A		2,18		1,52
3A		1,35		0,98

Tabela 51 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato A tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostras	L^*	a^*	b^*	% Refletância
1AI	88,83	-3,87	20,09	22,13
1AII	88,91	-4,39	19,97	25,14
1AIII	88,78	-3,4	19,15	22,64
1AIV	89,22	-3,95	18,44	25,59
2AI	84,55	-2,16	25,82	16,05
2AII	85,77	-2,76	23,3	20,17
2AIII	84,86	-2,19	25,6	16,11
2AIV	85,86	-2,47	22,31	20,67
3AI	89,7	-4,68	20,67	21,93
3AII	89,74	-4,8	19,11	25,85
3AIII	89,48	-4,38	20,12	22,31
3AIV	89,69	-3,64	16,73	27,04

Tabela 52 - Diferença de cor obtida para o substrato A tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1

Amostra	ΔE
2AI - 1AI	7
3AI - 1AI	1

Substrato B

Tabela 53 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com tomilho antes e após as lavagens

Amostras	I		II	
	Cor	K/S	Cor	K/S
1B		2,31		1,71
2B		2,54		1,34
3B		2,13		0,99

Tabela 54 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato B tingidas com tomilho antes e após as lavagens expostas à luz

Amostras	III		IV	
	Cor	<i>K/S</i>	Cor	<i>K/S</i>
1B		1,79		1,63
2B		2,31		1,14
3B		1,56		0,96

Tabela 55 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato B tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostras	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
1BI	86,18	-4,01	26,41	15,48
1BII	83,71	-2,2	23,99	19,1
1BIII	86,25	-3,84	22,9	18,53
1BIV	82,89	-1,32	23,23	19,76
2BI	82,02	-1,43	26,25	14,42
2BII	87,25	-4,89	23,54	22,45
2BIII	81,75	-0,83	24,5	15,47
2BIV	88,22	-3,73	20,02	24,85
3BI	87,53	-4,73	26,38	16,4
3BII	88,94	-4,93	20,97	26,97
3BIII	88,46	-3,97	21,21	20,38
3BIV	88,92	-4,32	21,21	27,43

Tabela 56 - Diferença de cor obtida para o substrato B tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controle, 1

Amostra	ΔE
2BI - 1BI	5
3BI - 1BI	2

Substrato C

Tabela 57 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com tomilho antes e após as lavagens

Amostras	I		II	
	Cor	K/S	Cor	K/S
1C		5,16		2,55
2C		7,63		4,58
3C		3,25		2,23

Tabela 58 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras do substrato C tingidas com tomilho antes e após as lavagens expostas à luz

Amostras	III		IV	
	Cor	K/S	Cor	K/S
1C		5,47		2,72
2C		7,75		4,32
3C		3,14		2,59

Tabela 59 - Resultados da análise colorimétrica para o substrato C tingido com tomilho segundo a abordagem 1, 2 e 3, sob as condições I, II, III e IV

Amostras	L*	a*	b*	% Refletância
1CI	84,91	-3,29	28,42	8,17
1CII	87,65	-4,78	24,74	14,37
1CIII	85,01	-2,96	28,58	7,77
1CIV	87,84	-4,58	24,37	13,7
2CI	78,73	-0,62	34,52	5,81
2CII	81,86	-2,24	30,26	9,03
2CIII	79,09	-0,63	34,67	5,73
2CIV	81,77	-1,84	29,52	9,49
3CI	88,57	-4,72	26,35	11,92
3CII	89,14	-5,68	24,48	15,85
3CIII	88,49	-4,35	24,86	12,26
3CIV	89,09	-5,18	25,39	14,2

Tabela 60 - Diferença de cor obtida para o substrato C tingido com tomilho entre as amostras das preparações 2 e 3 e o controlo, 1

Amostra	ΔE
2CI - 1CI	9
3CI - 1CI	4

Anexo G - Fotografias e Equipamentos

G.1 Amostras utilizadas ao longo do projeto

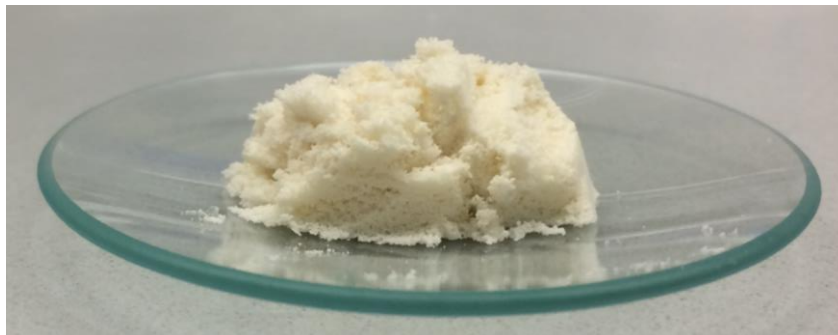


Figura 26 - Fração A.



Figura 27 - Fração A desnaturada.



Figura 28 -Sub-fração D.



Figura 29 - Solução de Acid Orange.



Figura 30 - Solução ABTS.

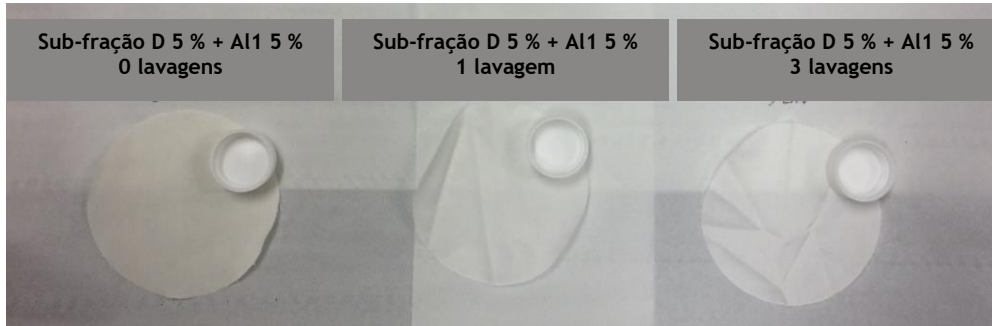


Figura 31 - Substrato A funcionalizado com a sub-fração D ancorada com Al1 utilizadas na determinação da resistência superficial.

G.2 Equipamentos

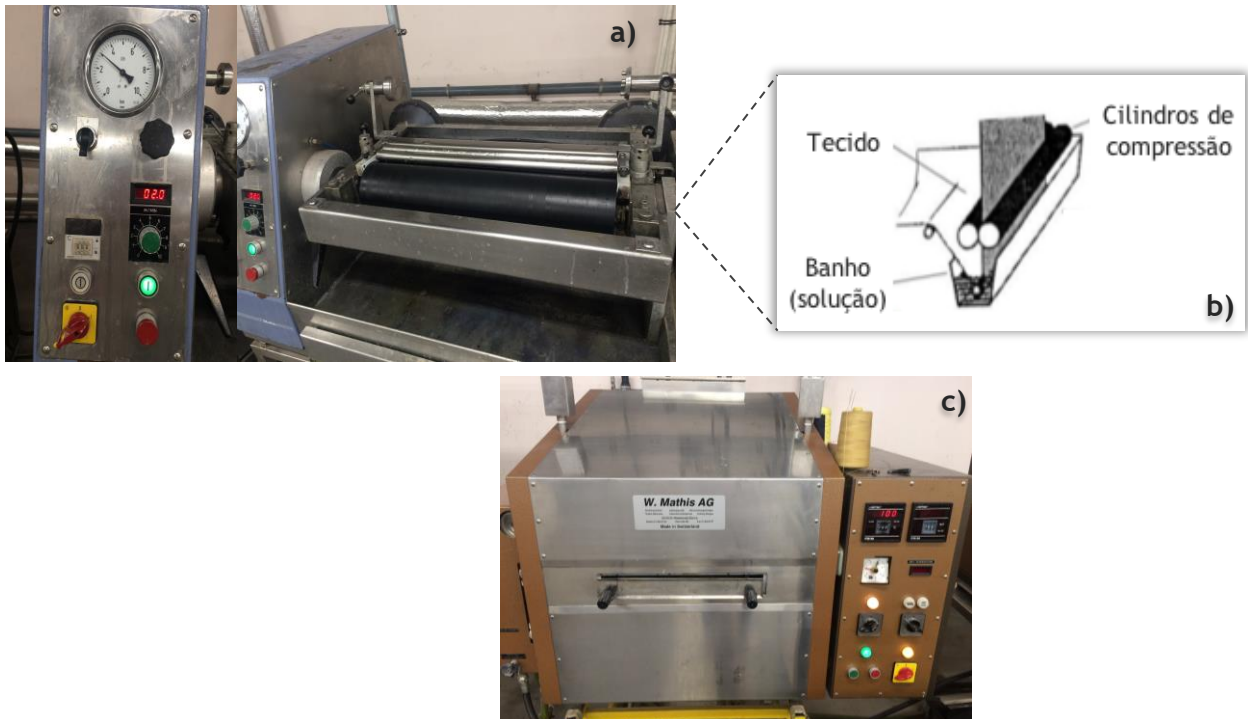


Figura 32 - Técnica de fouldagem: a) Foulard da *Mathis* para impregnação das soluções; b) procedimento (adaptado de^[1]); c) Secadeira *W.Mathis AG*, do CITEVE.



Figura 33 - ZETASIZER Nano-ZS90 da *Malvern*.



Figura 34 - Sonda UIP1000hdT da *hielscher*.



Figura 35 - Centrífuga Universal 320R da *Hettich*.

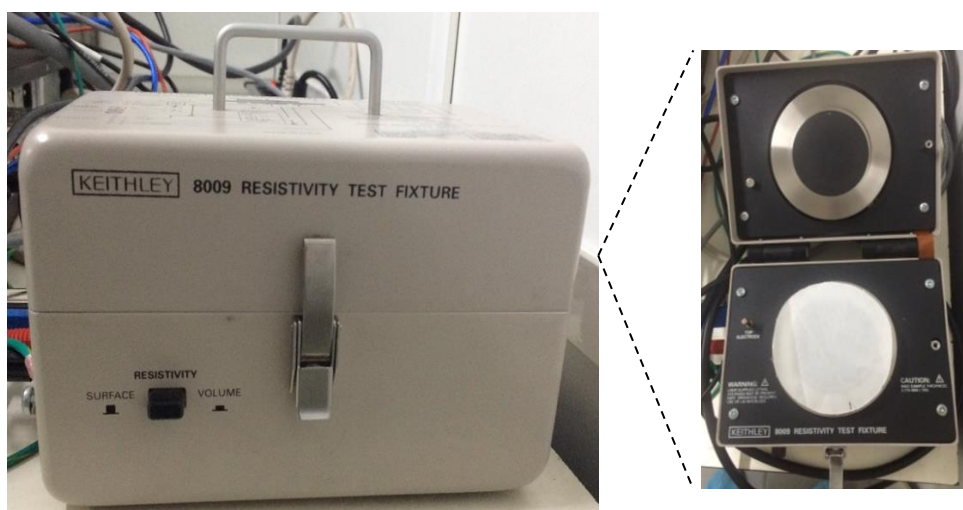


Figura 36 - Equipamento *Resistivity Test Fixture* 8009 da *Keithley*.



Figura 37 - Espectrofotômetro *Spectraflash SF450* da *Datacolor International*, do CITEVE.



Figura 38 - Espectrofotômetro UV-Vis, Perkin Elmer Lambda 35.



Figura 39 - Banho de agitação termostático Scansci BS-11.



Figura 40 - Cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama da *Shimadzu*.